



Etude de composés TI-B-N élaborés par dépôt sous vide. Relation entre microstructure, composition chimique et propriétés mécaniques

Nathalie Guillon

► To cite this version:

Nathalie Guillon. Etude de composés TI-B-N élaborés par dépôt sous vide. Relation entre microstructure, composition chimique et propriétés mécaniques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne; institut national polytechnique de grenoble, 1997. Français. NNT: . tel-01765109

HAL Id: tel-01765109

<https://hal.science/tel-01765109v1>

Submitted on 12 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES
MINES DE SAINT-ETIENNE**

**INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

N° D'ORDRE : 171TD

THESE

présentée par

Nathalie GUILLON

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE ET
DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

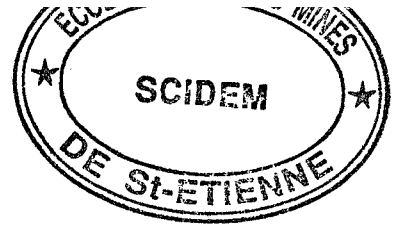
Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

ETUDE DE COMPOSES TI-B-N ELABORES PAR DEPOT SOUS VIDE. RELATION ENTRE MICROSTRUCTURE, COMPOSITION CHIMIQUE ET PROPRIETES MECANQUES

Soutenue à Saint-Etienne le 19 Décembre 1997

Composition du jury :

Président :	M. C. BERNARD	Directeur de recherche CNRS ENSEE Grenoble.
Rapporteurs :	MM. G. MEUNIER	Docteur-ès-science, Université de Bordeaux,
	A.B. VANNES	Professeur, Ecole Centrale de Lyon.
Examineurs :	MM. J.P. TERRAT	Docteur-ès-science, HEF Andrézieux
	J.H. DRIVER	Directeur de recherche EMSE
	R.Y. FILLIT	Ingénieur de recherche hors classe EMSE.



**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES
MINES DE SAINT-ETIENNE**

**INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

N° D'ORDRE : 171TD

THESE

présentée par

Nathalie GUILLON

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE ET
DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

ETUDE DE COMPOSES TI-B-N ELABORES PAR DEPOT SOUS VIDE. RELATION ENTRE MICROSTRUCTURE, COMPOSITION CHIMIQUE ET PROPRIETES MECANIQUES

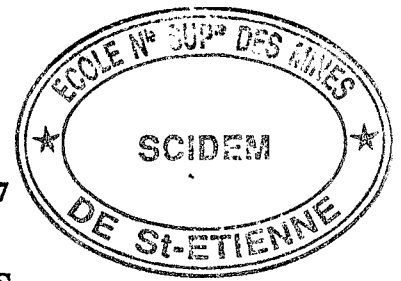
Soutenue à Saint-Etienne le 19 Décembre 1997

Composition du jury :

Président :	M. C. BERNARD	Directeur de recherche CNRS ENSEE Grenoble.
Rapporteurs :	MM. G. MEUNIER	Docteur-ès-science, Université de Bordeaux,
	A.B. VANNES	Professeur, Ecole Centrale de Lyon.
Examineurs :	MM. J.P. TERRAT	Docteur-ès-science, HEF Andrézieux
	J.H. DRIVER	Directeur de recherche EMSE
	R.Y. FILLIT	Ingénieur de recherche hors classe EMSE.



le 11 décembre 1997



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	CAMPAGNE	Jean-Pierre	Productique
	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	DAVOINE	Philippe	Environnement
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	LE COZE	Jean	Matériaux
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	RIEU	Jean	Matériaux
Mme	SAYETTAT	Claudette	Informatique
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

DIRECTEURS DE RECHERCHE

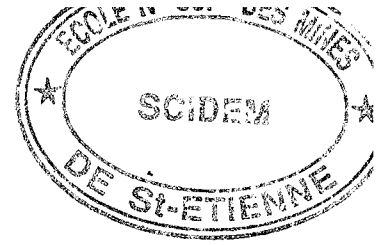
MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux
	GRAILLOT	Didier	Environnement

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	BOURGOIS	Jacques	Environnement
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
Mme.	GOEURLOT	Dominique	Matériaux
	GOEURLOT	Patrice	Matériaux
	GREDIAC	Michel	Matériaux
	GUY	Bernard	Géologie
	GUYONNET	René	Génie des Procédés
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés
	SURREL	Yves	Mécanique et Matériaux
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BILAL	Assaïd	Géologie
	BRODHAG	Christian	Environnement
	DECHOMETS	Roland	Environnement
	FOREST	Bernard	Matériaux
	LONDICHE	Henry	Environnement
	MICHELUCCI	Dominique	Informatique



A mon Père,

For me, it's
a very good thing.

For me, it's a very good thing.
For me, it's a very good thing.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée en collaboration avec l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et l'entreprise Hydromécanique et Frottement. Je remercie vivement M. Terrat de m'avoir accueillie au sein du laboratoire de recherche d'HEF et d'avoir suivi avec intérêt mes travaux de thèse.

Je remercie vivement M. C. Bernard de l'INPG, président du jury, M. G. Meunier de l'Université de Bordeaux et M. A.B. Vannes de l'Ecole Centrale de Lyon, rapporteurs de la thèse, d'avoir accepté de participer au jury.

Je remercie M. Fillit, de m'avoir acceptée au sein du laboratoire de diffraction X du centre SMS. Je remercie M. Driver et M. Fillit pour l'autonomie qu'ils m'ont laissée.

J'exprime ma profonde gratitude à Huguette Bruyas pour son aide technique et morale tout au long de mon séjour stéphanois. Je remercie tout aussi vivement C. Héau pour m'avoir dévoilé les secrets de la pulvérisation.

Je remercie les personnels d'HEF et de l'EMSE qui ont collaboré à la réalisation de ce travail. Un grand merci à tous ceux qui m'ont aidée par leur présence, leur amitié... et leur soutien logistique.

Je remercie ma famille pour son soutien ainsi que Michael pour sa patience, ses conseils, son goût pour les voyages et son amour de la France.

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	p 1
CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	p 5
INTRODUCTION.....	p 7
I-1 : GENERALITES SUR LES REVETEMENTS DURS APPLIQUES AUX OUTILS DE COUPE	p 7
Introduction	p 7
I-1-1 IMPERATIFS DUS A L'USINAGE ET AU REVETEMENT.....	p 7
I-1-2 CLASSIFICATION DES MATERIAUX DURS	p 10
I-1-3 DIVERS CONCEPTS DE MATERIAUX DURS.....	p 11
I-1-3-1 Dépôts métastables.....	p 11
I-1-3-2 Couches à gradient	p 12
I-1-3-3 Multicouches.....	p 12
Conclusion	p 13
I-2 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES MATERIAUX TI-B-N.....	p 14
Introduction	p 14
I-2-1 PROCEDES ET DOMAINES DE COMPOSITION EXPLOITES.....	p 14
I-2-2 MICROSTRUCTURE DES DEPOTS TI-B-N	p 17
I-2-3 PROPRIETES DES COUCHES TI-B-N.....	p 18
I-2-3-1 Dureté.....	p 18
I-2-3-2 Contraintes résiduelles.....	p 20
I-2-3-3 Adhérence.....	p 22
I-2-3-4 Propriétés tribologiques.....	p 22
I-2-3-5 Résistance à la corrosion	p 23
Conclusion	p 24
I-3 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA PULVERISATION MAGNETRON CATHODIQUE	p 24

Introduction	p 24
I-3-1 GENERALITES SUR LA PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON	p 25
I-3-1-1 Principe de la décharge.....	p 25
I-3-1-2 Mécanisme de pulvérisation.....	p 27
I-3-2 INFLUENCE DES PARAMETRES D'ELABORATION SUR LES PROPRIETES DES DEPOTS	
I-3-2-1 Composition.....	p 30
I-3-2-2 Adhérence.....	p 30
I-3-2-3 Morphologie	p 31
I-3-2-4 Contraintes résiduelles.....	p 33
Conclusion	p 34
CONCLUSION SUR L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET BUT DE L'ETUDE.....	p 35
 CHAPITRE II METHODES EXPERIMENTALES DE CARACTERISA-	
TION DES DEPOTS TI-B-N	p 39
INTRODUCTION.....	p 41
II-1 CARACTERISATION DE LA VITESSE DE PULVERISATION	p 41
II-2 CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE	p 42
II-3 CARACTERISATION DES PROPRIETES OPTIQUES	p 42
II- 4 CARACTERISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE	p 43
II-4-1 GENERALITES SUR LES ANALYSES DE COMPOSITION CHIMIQUE	p 43
II-4-2 SPECTROSCOPIE A DECHARGE LUMINESCENTE.....	p 45
II-4-2-1 Description de l'appareillage.....	p 45
II-4-2-2 Application aux dépôts de Ti-B-N.....	p 47
II-4-3 ENERGY DISPERSIVE X-RAY	p 47
II-5 ANALYSE DE LA MICROSTRUCTURE.....	p 48
II-5-1 LA DIFFRACTION DES RAYONS X.....	p 48
II-5-1-1 Généralités sur la diffraction des rayons X.....	p 48
II-5-1-2 Applications.....	p 50
a/ Indentification de phases	p 51

b/ Textures	p 54
c/ Contraintes résiduelles.....	p 56
c-1/ Principe de la mesure	p 56
c-2/ Méthode expérimentale	p 58
c-3/ Détermination des contraintes appliquées aux dépôts élaborés par PVD	p 59
d/ Microdéformations et taille de cristallites	p 60
 II-5-2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION HAUTE RESOLUTION	p 62
 II-6 CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANIQUES.....	p 63
II-6-1 DURETE.....	p 64
II-6-2 ADHERENCE	p 65
II-6-2-1 Définition.....	p 65
II-6-2-2 Principe de l'essai	p 65
II-6-2-3 Modes de rupture.....	p 67
II-6-2-4 Facteurs influençant la valeur de la charge critique	p 67
II-6-3 TENACITE	p 68
II-6-3-1 Définition.....	p 68
II-6-3-2 Mesures de ténacité pour les céramiques massives.....	p 69
II-6-3-3 Mesures de ténacité appliquée aux revêtements céramiques	p 70
II-6-4 RESISTANCE A L'USURE ABRASIVE	p 70
II-6-4-1 Principe de l'essai	p 71
II-6-4-2 Evaluation de la pression hertzienne	p 71
 II-7 CARACTERISATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES.....	p 74
 CHAPITRE III EXPLORATION DU DIAGRAMME TERNAIRE Ti-B-N	p 77
INTRODUCTION.....	p 79
III-1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL	p 79
III-1-1 COPULVERISATION	p 79
III-1-2 PREPARATION DES ECHANTILLONS	p 80
III-1-3 PARAMETRES D'ELABORATION	p 80
III-1-3-1 Détermination de la puissance cathodique	p 80
III-1-3-2 Conditions de pulvérisation.....	p 81
III-2 EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE	p 83

III-2-1	DOMAINE EXPLOITE	p 83
III-2-2	EVOLUTION DES RAPPORTS B/Ti ET N/Ti	p 84
III-2-3	EVOLUTION DU POURCENTAGE D'ARGON INCORPORE	p 86
III-3	EVOLUTION MICROSTRUCTURALE	p 87
III-3-1	IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLINES	p 87
III-3-2	EVOLUTION DU PARAMETRE DE MAILLE DE LA PHASE TiN	p 92
III-3-3	EVOLUTION DE LA TEXTURE DES DEPOTS	p 95
III-4	PROPRIETES MACROSCOPIQUES	p 96
III-4-1	PROPRIETES OPTIQUES	p 96
III-4-2	PROPRIETES MECANQUES	p 99
III-4-2-1	Dureté	p 99
III-4-2-2	Charge critique	p 101
III-4-2-3	Usure abrasive	p 103
III-4-3	PROPRIETES ELECTRIQUES	p 105
CONCLUSION		p 107
 CHAPITRE IV ELABORATION DE COMPOSES TI-B-N AVEC UNE CIBLE TiB_x		
INTRODUCTION		p 111
IV-1	DISPOSITIF EXPERIMENTAL	p 111
IV-1-1	CIBLE TiB _x	p 111
IV-1-1-1	Composition de la cible	p 111
IV-1-1-2	Elaboration de la cible	p 113
IV-1-2	PULVERISATION EN STATIQUE	p 113
IV-1-3	PULVERISATION EN DYNAMIQUE	p 114
IV-2	EVOLUTION EN FONCTION DU DEBIT D'AZOTE	p 115
Introduction		p 115

IV-2-1 COMPOSITION CHIMIQUE.....	p 115
IV-2-2 MICROSTRUCTURE	p 117
IV-2-2-1 Phase cristalline	p 117
IV-2-2-2 Mise en évidence d'une seconde phase	p 120
IV-2-2-3 Evolution de la taille des grains.....	p 125
IV-2-2-4 Liaisons chimiques déterminées par ESCA.....	p 127
IV-2-2-5 Degré d'ordre du dépôt à élaboré à 6 sccm d'azote.....	p 127
IV-2-2-6 Texture	p 128
IV-2-3 CONTRAINTES INTERNES	p 129
IV-2-4 PROPRIETES OPTIQUES	p 131
IV-2-5 PROPRIETES MECANQUES.....	p 131
IV-2-5-1 Scratch-test	p 133
IV-2-5-2 Dureté	p 133
IV-2-5-3 Résistance à l'usure abrasive	p 135
IV-2-5-4 Tests pion-disque	p 135
IV-2-5-5 Evolution de la ténacité des dépôts	p 137
IV-2-6 PROPRIETES ELECTRIQUES	p 137
Conclusion	p 139
 IV-3 EVOLUTION EN FONCTION DU BOMBARDEMENT IONIQUE	 p 141
Introduction	p 141
IV-3-1 COMPOSITION.....	p 141
IV-3-2 MICROSTRUCTURE	p 143
IV-3-2-1 Paramètre de maille	p 143
IV-3-2-2 Taille des cristallites.....	p 145
IV-3-2-3 Microdéformations	p 145
IV-3-2-4 Texture	p 147
IV-3-3 CONTRAINTES INTERNES.....	p 149
IV-3-4 MORPHOLOGIE	p 153
IV-3-5 PROPRIETES MECANQUES.....	p 153
IV-3-5-1 Srtach-test.....	p 153
IV-3-5-2 Dureté	p 153
IV-3-5-3 Résistance à l'usure abrasive	p 155
Conclusion	p 156

IV-4 DISCUSSION p 157

CONCLUSION GENERALE p 163

ANNEXES p 167

 ANNEXE A : Détermination des pics de surstructure p 169

 ANNEXE B : Analyse ESCA des dépôts élaborés en mode statique..... p 173

 ANNEXE C : Détermination du tenseur de contraintes par diffraction des rayons X
 p 181

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES p 184

INTRODUCTION GENERALE

Cette étude s'est effectuée dans le cadre d'une convention CIFRE entre l'Ecole des Mines de Saint Etienne et l'entreprise HEF, Hydromécanique et Frottement, spécialisée dans les traitements de surface et la mécanique des surfaces.

Les traitements de surface sont largement utilisés dans le monde industriel car ils permettent de modifier les propriétés de surface d'un matériau sans toutefois altérer ses propriétés à coeur. Ils sont exploités dans de nombreux secteurs de l'industrie tels que dans le domaine de la mécanique, de l'électronique, de l'optique...

Dans les années 70, sont apparus de nouveaux traitements de surface sous forme de revêtements déposés par PVD (Physical Vapor Deposition) ou CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces revêtements peuvent suivre un empilement de couches de plus en plus complexe de façon à optimiser l'interface substrat-dépôt mais aussi de manière à protéger la pièce de l'interaction avec l'environnement.

Plus particulièrement, la coupe des métaux est étroitement liée à l'évolution des revêtements. En effet, les matériaux pour outils de coupe nécessitent des propriétés particulières telles qu'une dureté et une ténacité élevées. Les revêtements en phase vapeur ont permis l'utilisation de nouveaux matériaux durs dans ce domaine (TiC, TiN, TiAlN...)

Cependant, dans le cas de l'usinage de matériaux très abrasifs, ces revêtements ne possèdent pas une dureté suffisante. De multiples recherches sont actuellement menées afin d'élaborer des revêtements dont la dureté se rapprocherait de celle du diamant. En particulier, un axe de recherche très développé est l'étude de l'élaboration de revêtements de matériaux à liaisons covalentes (c-BN, diamant, C_3N_4 ...)

* * *

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur l'élaboration et la caractérisation de revêtements céramiques particuliers, les dépôts à base de Ti-B-N. Le procédé choisi pour déposer ces couches est la pulvérisation cathodique magnétron car elle présente les conditions nécessaires à l'application au domaine industriel (reproductibilité, rendement, pièces de géométrie complexe traitables).

Afin d'explorer le diagramme ternaire Ti-B-N dans un large domaine de composition, l'élaboration par copulvérisation a été appliquée. A partir des résultats des propriétés mécaniques obtenus pour ces dépôts, le domaine de composition a été limité à une zone de composition chimique, pour laquelle les propriétés sont compatibles avec l'application de ce revêtement aux outils de coupe. L'élaboration est alors effectuée à partir d'une seule cathode, permettant ainsi une caractérisation microstructurale approfondie des dépôts. La modification des propriétés des dépôts est ensuite étudiée en fonction de l'évolution de paramètres d'élaborations pertinents.

* * *

Ce mémoire se décompose en quatre chapitres.

Le premier chapitre a pour objectif de synthétiser les connaissances actuelles sur les revêtements durs appliqués aux outils de coupe et en particulier sur les quelques travaux menés sur le système Ti-B-N. Une synthèse sur la pulvérisation cathodique magnétron, procédé d'élaboration utilisé pour les dépôts Ti-B-N, est aussi incluse dans ce chapitre.

Dans la seconde partie, la méthodologie expérimentale employée pour caractériser les propriétés des couches, est précisée. Une attention particulière est apportée à la diffraction des rayons X en raison de la quantité d'informations sur nos matériaux recueillie à l'aide de cette analyse.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration des revêtements par copulvérisation ainsi qu'à leur caractérisation. Au terme de cette partie, un domaine de composition chimique se distingue du reste du diagramme Ti-B-N en raison des propriétés mécaniques de ces dépôts et notamment de leur résistance à l'usure abrasive. Il présente des intérêts évidents dans l'application de revêtement pour outils de coupe.

Ce domaine de composition est plus attentivement étudié tout au long du dernier chapitre. A cette fin, les dépôts sont préparés par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une seule cible de composition TiB_x déterminée. L'évolution de la microstructure et des propriétés mécaniques est observée en fonction du débit d'azote et du bombardement ionique de la couche en croissance.

La conclusion reprend les principaux résultats de cette étude. Ils démontrent clairement le potentiel des revêtements Ti-B-N élaborés par pulvérisation cathodique en application aux outils de coupe. La conclusion fait apparaître les perspectives de cette étude.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

La recherche d'un nouveau revêtement pour outil de coupe implique de nombreuses connaissances et nécessite une étude bibliographique approfondie.

La première partie de cette recherche bibliographique s'intéresse plus particulièrement aux revêtements durs en général et aux impératifs auxquels doivent répondre les matériaux destinés aux outils de coupe. Les dépôts Ti-B-N s'insèrent bien dans ces exigences. L'étude bibliographique de ces composés, exposée dans la deuxième partie, confirme cette tendance.

La dernière partie est, quant à elle, consacrée à la pulvérisation cathodique magnétron, puisque c'est le procédé d'élaboration choisi pour cette étude.

I-1 GENERALITES SUR LES REVETEMENTS DURS APPLIQUES AUX OUTILS DE COUPE

Introduction

Tout au long du XXème siècle, les matériaux utilisés pour les outils de coupe ont évolué de façon spectaculaire. Des aciers rapides, on est passé aux stellites (superalliages à base de cobalt), puis aux carbures cémentés pour arriver enfin aux céramiques. Dans le même temps, le contrôle de la microstructure, de la composition ainsi que du procédé d'élaboration ont permis d'améliorer sans cesse les performances des outils de coupe.

Dans les années 1970, l'arrivée sur le marché du carbure de titane marque un tournant dans l'histoire des outils de coupe : un revêtement est appliqué sur l'outil, permettant d'opérer à des vitesses de coupe encore plus importantes. Remplacés depuis par le nitrure de titane, les revêtements ne cessent de progresser et la recherche de nouveaux revêtements de plus en plus performants est toujours d'actualité avec notamment les dépôts de diamant, de nitrure de bore cubique et de nitrure de carbone [1].

La première partie de cette étude bibliographique s'attache à montrer les conditions que doit remplir un matériau pour être utilisé en revêtement d'outil de coupe. La deuxième partie classe les matériaux durs en couches minces. La troisième partie présente les nouvelles voies de recherche sur les revêtements durs.

I-1-1 IMPERATIFS DUS A L'USINAGE ET AU REVETEMENT

Lors d'une opération d'usinage, le matériau est soumis à plusieurs contraintes [2] :

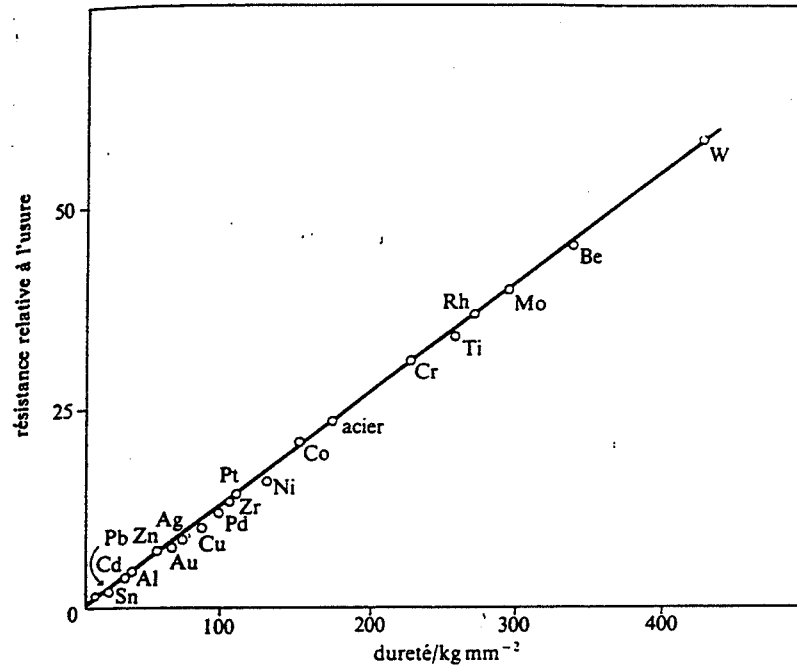


Figure I-1 : Influence de la dureté sur la résistance à l'usure de différents matériaux [2]

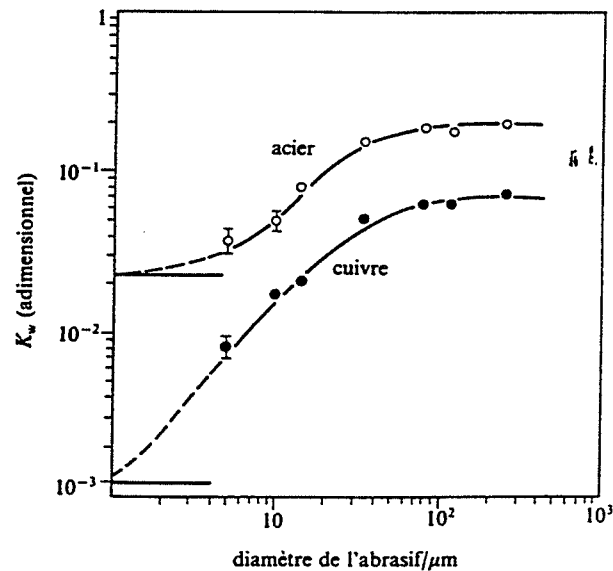


Figure I-2 : Influence du diamètre de l'abrasif sur le coefficient d'usure [2]

- ***l'usure par abrasion*** : elle se traduit par l'endommagement des surfaces en contact, soit par déformation, soit par enlèvement de matière. En considérant une particule abrasive frottant contre un matériau plus tendre, le volume usé est relié à la dureté de la pièce par la relation [2] :

$$V = \frac{K_w P \ell}{H}$$

avec V le volume usé,
P la force normale appliquée sur la particule abrasive,
H la dureté du matériau,
 ℓ la distance parcourue,
et K_w est appelé le coefficient d'usure.

L'usure abrasive est bien proportionnelle à la dureté du matériau (Figure I-1). La valeur du coefficient d'usure dépend, elle, de la forme des particules abrasives (Figure I-2). K_w augmente avec la taille des particules jusqu'à un diamètre de particules égale à 50 μm . Au-delà de cette valeur, le coefficient atteint un plateau. Si les particules abrasives se cisailent ou s'usent pendant l'essai, la proportionnalité entre le volume usé et la dureté n'est plus respectée.

- ***l'échauffement du contact*** : lors de l'usinage, le frottement entraîne une libération d'énergie sous forme thermique. Récemment, à l'aide de mesures in situ par caméra infra rouge (λ compris entre 10^{-6} et 10^{-3} m), des études ont mis en évidence des points chauds pouvant atteindre 800 °C, se situant soit au contact outil/copeau soit au contact outil/pièce [3]. La température atteinte dépend essentiellement de la nature des matériaux antagonistes (conductivité thermique...), mais aussi des paramètres d'usinage tels que la vitesse de rotation et la vitesse d'avance.

- ***les chocs*** : tout au long de sa vie, l'outil va subir des chocs dus aux vibrations, aux interruptions d'usinage.

- ***les interactions chimiques*** : en raison des températures élevées de contact, des phénomènes de diffusion ou d'oxydation peuvent intervenir. S'il existe des affinités chimiques entre l'outil et la pièce, des alliages ou des composés sont susceptibles de se former. Une usure par adhésion peut alors survenir.

Il apparaît nécessaire que le matériau sélectionné comme outil de coupe ait les propriétés suivantes :

- dureté élevée,
- haute résistance mécanique à chaud,
- ténacité élevée
- inertie chimique.

Si, de plus, le matériau est un revêtement déposé sur un substrat, d'autres critères de sélection du matériau doivent être pris en compte [4]. Le dépôt doit être adhérent. D'autre part, les coefficients de dilatation thermique du substrat et du revêtement doivent être proches pour ne pas engendrer des contraintes de cisaillement au refroidissement. Les critères de sélection du matériau peuvent être résumés schématiquement par la figure I-3.

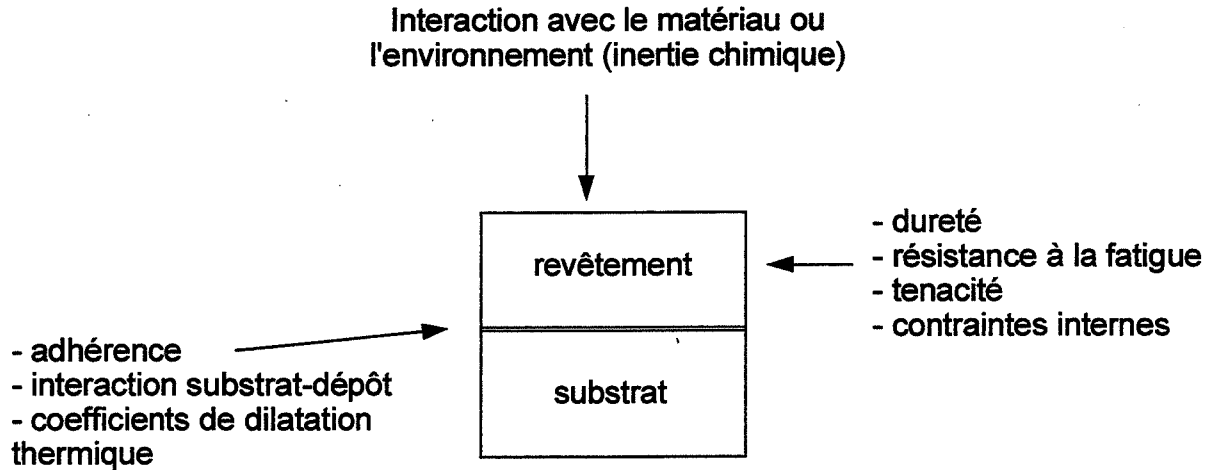


Figure I-3 : Critères de sélection d'un matériau pour revêtement d'outils de coupe [4].

I-1-2 CLASSIFICATION DES MATERIAUX DURS

Les matériaux durs susceptibles d'être utilisés en revêtement peuvent être divisés en trois groupes selon le caractère de leurs liaisons chimiques [5].

- **matériaux durs métalliques** : borures, carbures, nitrures des métaux de transition,
- **matériaux durs covalents** : borures, carbures et nitrures de Al, Si et B et le diamant,
- **matériaux durs ioniques** : oxydes de Al, Zr, Ti et de Be.

La figure 4 présente de façon schématique la position des différents matériaux durs selon le type de liaisons chimiques.

Ces composés présentent tous des duretés et des températures de fusion élevées. Le module d'Young est plus faible pour les matériaux à caractère ionique. Quant au coefficient de dilatation thermique, il augmente quand on passe d'un caractère covalent à un caractère métallique puis ionique.

Chacun de ces matériaux présente donc des avantages et des inconvénients pour des revêtements d'outils de coupe. La position du TiN dans le triangle des liaisons chimiques permet de comprendre l'engouement de ces dernières années pour ce composé. La recherche

d'un matériau encore mieux adapté à cette application que le TiN reste cependant d'actualité, le matériau idéal étant un matériau possédant la dureté du diamant et la ténacité du carbure de tungstène.

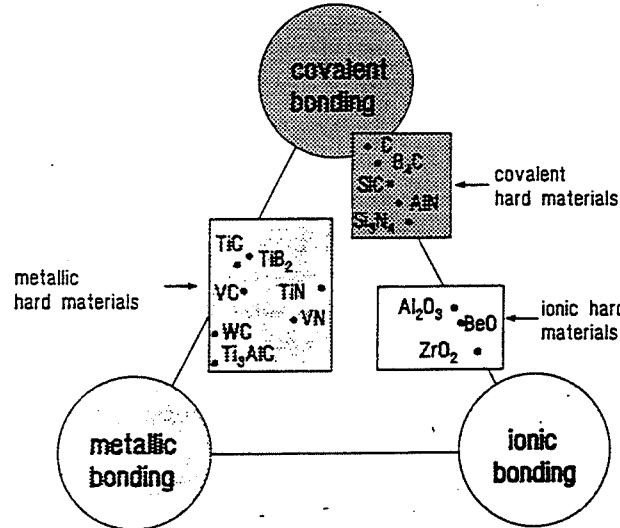


Figure I-4 : Position des différents matériaux durs en fonction des liaisons chimiques [5].

I-1-3 DIVERS CONCEPTS DE MATERIAUX DURS

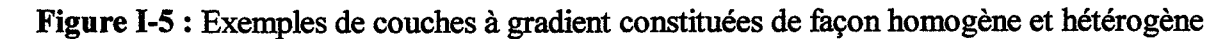
Ces vingt dernières années, divers concepts de matériaux durs sont apparus dont les principes sont décrits ci-dessous.

I-1-1-1 Dépôts métastables

Des revêtements métastables céramiques peuvent être élaborés par des techniques de dépôt en phase vapeur. Ces procédés permettent d'obtenir de nouveaux matériaux. Par exemple, il est possible de former des solutions solides qui sont inexistantes à l'équilibre thermodynamique.

Très souvent, ces dépôts sont amorphes ou nanocristallins. Or, des études sur les céramiques massives ont montré que les structures multiphasées à grains fins présentent une ténacité élevée [6]. Les joints de grains étant des sites de dissipation d'énergie, les fissures se propagent plus difficilement dans ce type de matériaux. De plus, de par leur taille de grains, ils possèdent une dureté élevée, suivant la loi de Hall-Petch.

De manière à améliorer l'adhésion de la couche avec le substrat, une première couche contenant une fraction importante de liaisons métalliques est déposée sur le substrat. La couche externe est ensuite constituée de façon homogène ou hétérogène par rapport à la composition de la première couche. Des exemples sont donnés figure I-5 [5].



I-1-1-3 Les multicouches

Le schéma illustre la structure d'un substrat recouvert de n séquences de matériaux. Le substrat est représenté par une zone rectangulaire inférieure. Au-dessus du substrat, il y a une pile de n séquences, chacune composée de deux couches : une couche supérieure hachurée et une couche inférieure à pois. Des flèches pointent vers ces couches avec les légendes "matériau TiN" pour la couche hachurée et "matériau TiC" pour la couche à pois. Une accolade sur la gauche regroupe l'ensemble des séquences sous l'expression "n séquences".

La microstructure multicouche a plusieurs effets bénéfiques sur le comportement du revêtement :

- Fine taille de grains, la croissance étant stoppée à chaque interface : on retrouve alors les bonnes propriétés mécaniques des couches nanocristallines.
- Introduction de nombreuses interfaces : de nouveaux sites de dissipation d'énergie apparaissent et les fissures sont déviées aux interfaces, améliorant la ténacité du dépôt.
- Contrôle des contraintes résiduelles thermiques et d'élaboration en modifiant les séquences d'empilement, l'épaisseur et la composition des couches. Les propriétés mécaniques du dépôt peuvent être ainsi améliorées.

A l'aide de multicouches, des revêtements de dureté et de ténacité élevées sont réalisables, tout en observant une bonne adhérence avec le substrat.

Conclusion

Cette étude bibliographique a montré que les revêtements utilisés dans le domaine des outils de coupe doivent être durs et tenaces. Ils doivent aussi présenter une résistance mécanique à chaud élevée, ainsi qu'une forte inertie chimique. Les revêtements céramiques semblent bien adaptés à cette application, en raison de leur température de fusion et de leur dureté élevées. Leur ténacité peut être aussi améliorée par des procédés d'élaboration particuliers (dépôts métastables, multicouches, etc.).

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes concentrés sur des revêtements céramiques établis à partir du système Ti-B-N. Ce système semble prometteur puisqu'il comprend des composés durs tels que le c-BN et h-BN de liaisons covalentes respectives sp_3 et sp_2 , ainsi que les composés TiN et TiB₂.

Les composés Ti-B-N s'inscrivent dans les matériaux à fort potentiel pour les revêtements des outils de coupe. Ceci conduit à une étude bibliographique approfondie des travaux effectués jusqu'à présent sur ce système ternaire.

I-2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES MATERIAUX TI-B-N

Introduction

Depuis ces dix dernières années, de nombreuses équipes de recherche dans le monde entier se penchent sur ce matériau, utilisant des procédés d'élaboration variés. La première partie décrit les différents procédés utilisés par les auteurs tout en cernant le domaine de composition exploité. Une deuxième partie traite plus précisément de la microstructure des composés élaborés. Enfin, la dernière partie a pour but de dégager l'essentiel des propriétés des différents dépôts obtenus.

I-2-1 PROCEDES ET DOMAINES DE COMPOSITION EXPLOITES

Avant de présenter les différentes études sur le Ti-B-N en couche mince, il faut préciser le travail de Novotny et al [7] sur des matériaux massifs. Il a établi une section isotherme à 1500 °C du diagramme d'équilibre de Ti-B-N (figure I-7-a) à partir de frittage de poudres de TiN + BN ou BN + TiB₂.

De cette étude, il ressort qu'aucun composé ternaire n'est présent. D'autre part, il existe un large domaine de solution solide d'azote dans α -Ti, qui peut atteindre 25 % atomique à 1400 °C. A contrario, une solution solide de bore dans TiN existe mais est très faible, de l'ordre de 2 % atomique de bore. Une très faible solubilité d'azote dans les borures de titane est aussi observée. La figure I-7-b présente le diagramme de Novotny simplifié.

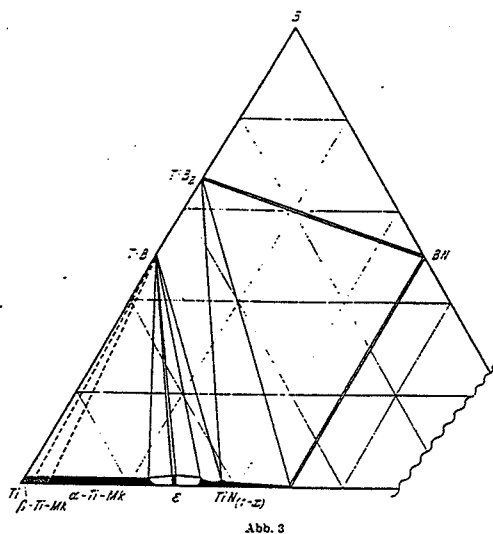


Figure I-7-a : Section isotherme à 1500 °C du diagramme ternaire Ti-B-N [7]

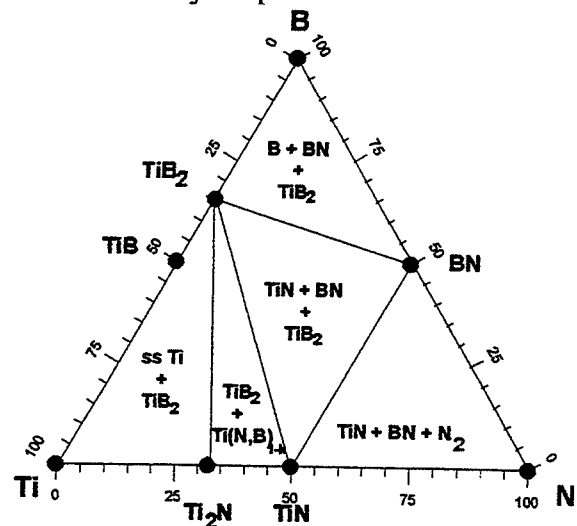


Figure I-7-b : Diagramme simplifié.

Les revêtements Ti-B-N sont élaborés selon divers procédés qui sont synthétisés dans le tableau II.2

Procédé d'élaboration	Apport des éléments constitutifs des dépôts : Ti B N	Références
CVD	BCl_3 , TiCl_4 , N_2	8
PACVD	BCl_3 , TiCl_4 , N_2	9
Evaporation	- sources bore et titane, N_2	10
	- source alliage Ti-B, N_2	11
Pulvérisation cathodique magnétron	- cible TiB_2 , N_2	12 à 17, 23
	- cibles BN et Ti	18 à 20
	- cible composite Ti/BN	21, 22

Tableau II-1: Procédés d'élaboration exploités dans la littérature.

Deux grandes classes de procédés sont utilisées

- Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD, Chemical Vapour Deposition) ; ce procédé peut être assisté par plasma (PACVD, plasma assisted Chemical Vapour Deposition) ce qui permet de réduire sensiblement la température d'élaboration.
- Dépôts physiques en phase vapeur (PVD, Physical Vapour Deposition) ; ils comprennent le procédé d'évaporation et le procédé de pulvérisation cathodique magnétron qui sera développé dans la dernière partie.

De façon à modifier la composition finale des couches, plusieurs facteurs sont modulables :
en CVD :

- La variation de *pression partielle de gaz introduit* dans l'enceinte permet de modifier le rapport de concentrations molaires des différents éléments.

en PVD :

- La variation de *pression partielle du gaz réactant*, ici l'azote, influe sur la teneur en azote incorporée dans les dépôts.
- La composition des dépôts dépend directement de *la composition de la cible ou de la source d'évaporation*. De nombreux auteurs établissent leurs dépôts à partir d'une cible TiB_2 , fixant ainsi le rapport B/Ti à 2. Pour modifier ce rapport, certains auteurs [21, 22] ont élaboré une cible de nitrure de bore sur laquelle sont placées des feuille de titane, obtenant ainsi une cible composite.

- La **copulvérisation**, utilisée dans les références 18 à 20, est un procédé rapide pour exploiter un large domaine de composition. Deux cibles sont disposées dans l'enceinte, l'une en BN et l'autre en Ti. Les substrats, placés en face des cathodes, reçoivent plus d'atomes d'une espèce ou d'une autre selon leur position par rapport aux centres de ces cibles.

Le diagramme de composition présenté figure I-8 permet de bien cerner les différents domaines de composition exploités par chacun des auteurs.

Lorsque les dépôts sont établis par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible TiB_2 , les points expérimentaux sont alignés sur une droite reliant TiB_2 au sommet N du triangle, le rapport B/Ti étant constant et égal à 2. Tamura et al [10] ont, quant à eux, travaillé à N/Ti constant et égal à 1. Les points expérimentaux sont alors alignés sur la droite joignant TiN au sommet B du triangle.

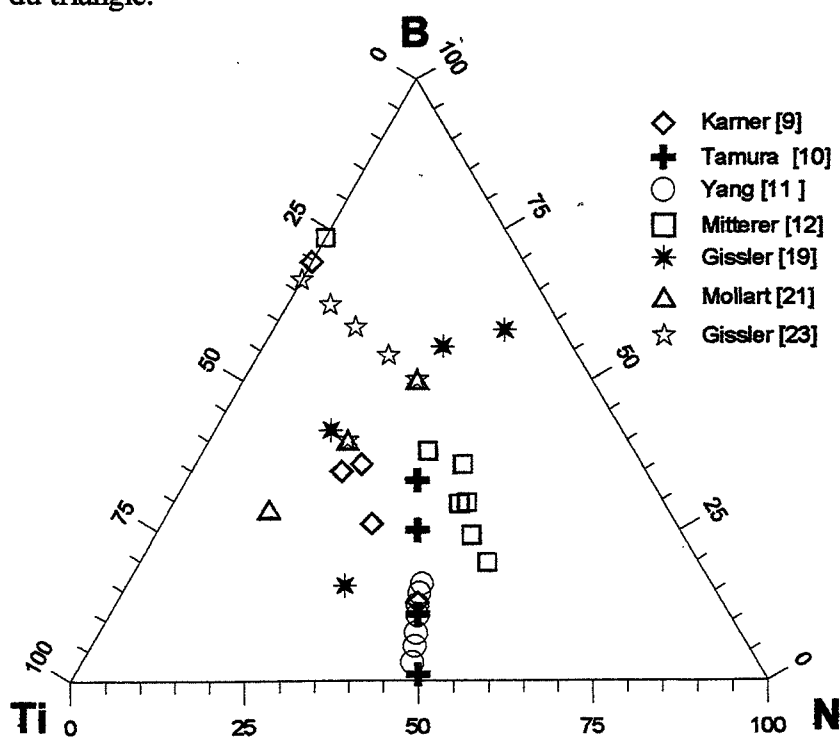


Figure I-8 : Diagramme de composition ternaire Ti-B-N. Domaines expérimentaux exploités dans la littérature.

Bien que la zone étudiée dans la littérature soit large, chacun des auteurs exploite un faible domaine de composition, avec le procédé d'élaboration et la caractérisation chimique qui leur sont propres.

Observons notamment les résultats de Mitterer et al [12] concernant les dépôts élaborés sans azote à partir d'une cible TiB_2 : l'analyse chimique par spectroscopie Auger donne une composition très surstoechiométrique en bore avec un rapport B/Ti égal à 2,8. Cette valeur

élevée est interprétée par les auteurs soit par la présence d'une phase amorphe de bore, soit l'accommodation d'atome de bore dans la matrice de TiB_2 . Cependant, l'analyse chimique utilisée pourrait être à l'origine de l'excès en bore (pulvérisation préférentielle pendant l'abrasion ionique, problèmes dus aux références utilisées).

I-2-2 MICROSTRUCTURES DES DEPOTS Ti-B-N

De par les différents modes d'élaboration employés dans la littérature, il n'est pas possible de représenter les résultats sous forme de diagramme de phase. En effet, la température d'élaboration, les pressions partielles ou totales appliquées tout comme la température, sont autant de paramètres qui peuvent modifier la formation des différentes phases cristallines. Pourtant, la plupart des auteurs obtiennent des résultats qui sont partiellement en accord avec le diagramme d'équilibre établi par Novotny [21, 22].

Les principales informations concernant les microstructures sont synthétisées ci-dessous.

- Les dépôts non réactifs élaborés en pulvérisation cathodique magnétron à partir d'un cible TiB_2 sont bien cristallisés. Dès que de l'azote est introduit, la taille de grains diminue et la phase est de type $\text{TiB}_{2-x}\text{N}_y$. Lorsque la teneur en azote augmente encore, les dépôts deviennent amorphes [12, 13 et 17]. La figure I-9 présente les spectres de diffraction des dépôts Ti-B-N à différents débit d'azote.

De même, l'incorporation de bore dans la phase TiN fait chuter la taille de grain [19, 24].

Cette perte de cristallinité des couches, quand la teneur en N dans TiB_2 est élevée ou en présence de B dans TiN , est expliquée par la présence de plusieurs phases de type TiB_2 , TiN et BN [15, 24]. La croissance de plusieurs phases dans la couche a pour conséquence une diminution de la taille de grain. En effet, de par la différence de structure de TiN et TiB_2 (respectivement structure NaCl et AlB_2), la formation d'une solution solide suivant la loi de Vegard n'apparaît pas [12].

- La solubilité du bore dans TiN est plus importante que celle obtenue par Novotny. L'incorporation du bore dans la maille cristalline introduit une augmentation du paramètre de maille jusqu'à atteindre la limite de solubilité [8, 9, 16] (figure I.10).

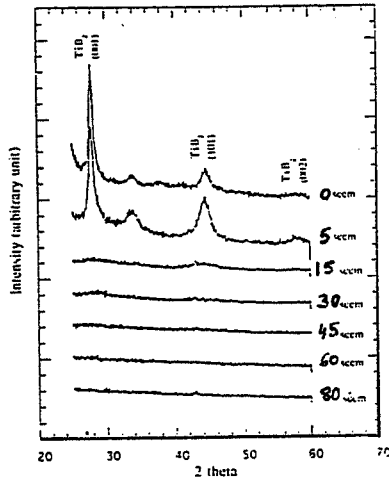


Figure I-9 : Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante en fonction du débit d'azote des dépôts TiB_2 et $\text{TiB}_2(\text{N})$ [17].

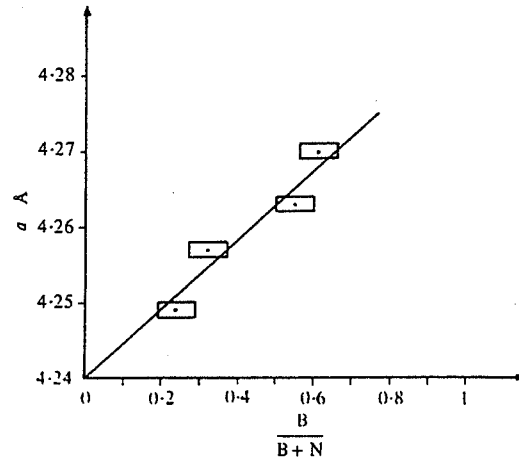


Figure I-10 : Evolution du paramètre de maille de TiN en fonction du rapport atomique $B/(B+N)$ [8].

- De nombreux travaux [19, 21, 23, 24] mentionnent la possible présence du nitrure de bore, phase supposée amorphe car non détectée par diffraction des rayons X. Seuls Yang et al [11] ont mis en évidence la présence d'une phase BN à structure cubique dans leurs dépôts par diffraction des rayons X. Cependant, peu de détails est donné quant à la mesure et ces résultats semblent devoir être pris avec beaucoup de précaution.

I-2-3 PROPRIETES DES DEPOTS Ti-B-N

I-2-3-1 Dureté

Les dépôts Ti-B-N présentent une dureté élevée dans la majeure partie du diagramme ternaire. Gissler et al [23] ont représenté la distribution de la dureté dans le diagramme ternaire en tenant compte de certains résultats de la littérature (figure I-11).

La dureté la plus élevée (60 GPa) est obtenue dans la zone du diagramme pour laquelle seules les phases de type TiN et TiB_2 coexistent à égale concentration [24]. La dureté chute lorsque les dépôts contiennent la phase BN [12, 23].

La dureté des composés Ti-B-N a plusieurs origines :

- **la faible taille de grains**, selon la loi de Hall-Petch, i.e., la dureté est proportionnelle à $d^{-1/2}$, avec d la taille de grains [18, 23]. Cependant, de nombreux travaux [21, 22, 24] ont

mis en évidence que cette loi n'est plus applicable lorsque la taille de grains est trop faible. En effet, après traitement thermique à des températures supérieures à 400 °C, la dureté des couches augmente (figure I-12) alors que la taille des grains augmente aussi.

Les auteurs expliquent ce comportement par la loi de Hall-Pech inverse : à partir d'une certaine taille de cristallite, inférieure à 10 nm, le glissement entre particules devient le mécanisme de relaxation des contraintes entraînant un adoucissement du matériau. Gryaznov et al. [25] ont établi une relation de Hall-Petch généralisée, donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_y = \sigma_o + k^{(0)} \log d + \sum_{n=1}^{\infty} k^{(n)} d^{(-n/2)}$$

avec σ_y limite d'élasticité. Pour des polycristaux à taille de grains supérieure à 10 nm, $k^{(1)}=k$ et $k^{(0)}=k^{(2)}=k^{(n)}=0$.

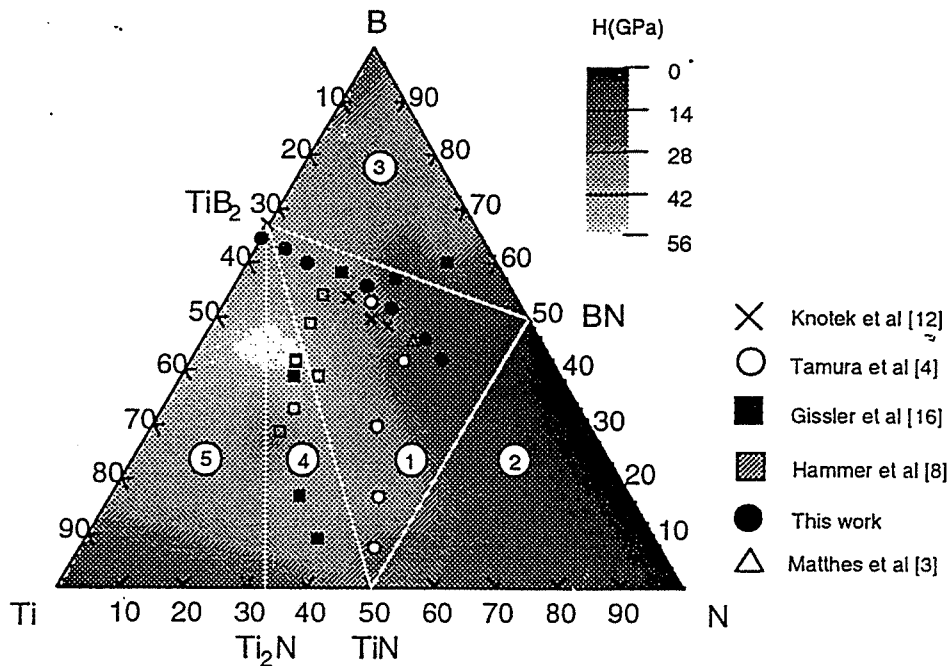


Figure I.11 : Distribution de la dureté selon les résultats de la littérature pour les composés Ti-B-N [23]

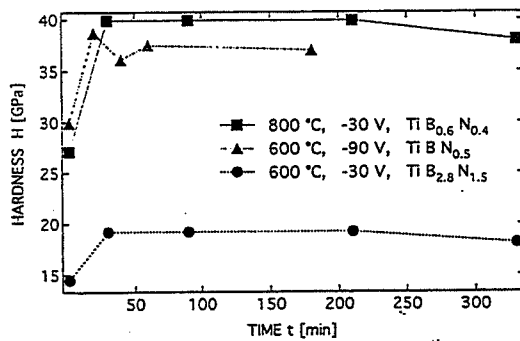


Figure I-12 : Evolution de la dureté en fonction du temps de traitement thermique à différentes compositions de dépôts Ti-B-N déposés à 20 °C [23].

- *le mécanisme de durcissement en solution solide* [10, 17]. Le durcissement est dû à la force de freinage induite par interaction entre les dislocations et les atomes étrangers en solution. Le mouvement des dislocations est alors plus difficile [26]. La figure I-13 montre bien que l'incorporation de bore dans la maille de TiN modifie la dureté du matériau.

La dureté des dépôts peut être aussi modifiée par l'intensité du bombardement ionique lors de la pulvérisation. Il est alors possible de dégager un optimum de dureté en fonction du potentiel bias situé à $V_{bias} = -35V$ pour la référence 13 (figure I-14).

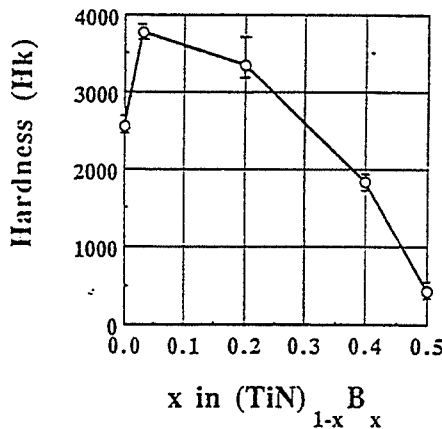


Figure I-13 : Microdureté des dépôts $(TiN)_{1-x}B_x$ en fonction de la composition chimique [10].

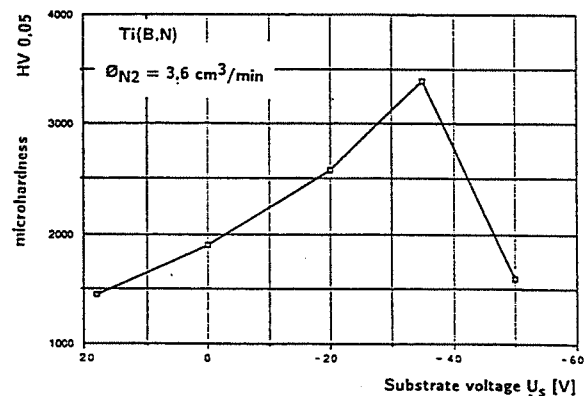


Figure I-14 : Influence du potentiel bias sur la dureté des dépôts Ti(B,N) [13].

I-2-3-2 Contraintes résiduelles

Le bombardement ionique introduit des contraintes internes qui peuvent être élevées. La figure I-15 montre une évolution linéaire de la contrainte en fonction du potentiel bias pour

un dépôt de TiB_2 . La charge critique et donc l'adhérence du substrat diminue avec les contraintes internes croissantes (figure I-16).

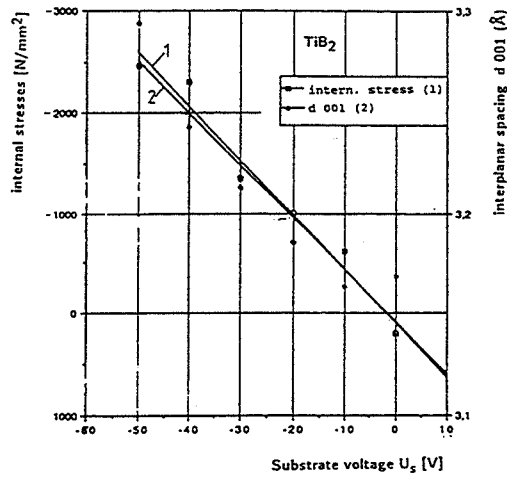


Figure I-15 : Evolution des contraintes internes des dépôts TiB_2 en fonction du potentiel bias (méthode de flexion) [13].

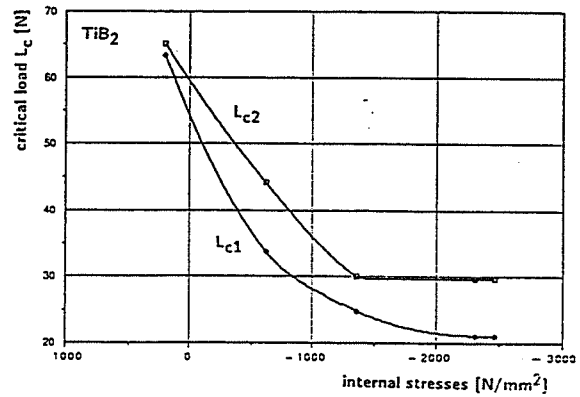


Figure I-16 : Evolution de la charge critique des dépôts TiB_2 en fonction des contraintes internes [13].

Les dépôts Ti-B-N sont soumis à des contraintes internes de compression pouvant atteindre jusqu'à 4 GPa [12]. Trois effets contribuent à ces contraintes résiduelles macroscopiques [27] :

- contrainte de croissance due au procédé, σ_G
- contrainte thermique, σ_{th} donnée par :

$$\sigma_{th} = -(\alpha_s - \alpha_f)(T_s - T_{RT}) \frac{E}{1 - \nu}$$

avec α_s coefficient de dilatation thermique du substrat,
 α_f coefficient de dilatation thermique du dépôt,
 T_s , température du substrat lors de l'élaboration,
 T_{RT} , température ambiante,
 ν coefficient de Poisson du substrat,
 et E , module d'Young du substrat.

- contrainte due à la précipitation ou à la transformation de phase pendant le refroidissement.

Les revêtements de faible épaisseur ont des contraintes plus faibles s'élevant toutefois jusqu'à 2 GPa [17]. Seuls les dépôts élaborés en multicouches présentent des contraintes très faibles variant de - 0.4 GPa et 0.2 GPa. Dans le cas des dépôts très contraints, ils se détachent du substrat : c'est le cas des couches élaborées par copulvérisation proche de la composition BN. Ce problème se rencontre lors des tentatives d'élaboration du BN à structure cubique [28].

I-2-3-3 Adhérence

L'adhérence des revêtements Ti-B-N est faible par élaboration PACVD [9]. Elle est généralement élevée pour les dépôts élaborés par les autres auteurs (sauf exception notée précédemment). L'amélioration de l'adhérence passe par le dépôt d'une couche initiale de titane : elle permet un meilleur accrochage du dépôt sur le substrat.

I-2-3-4 Propriétés tribologiques

Les propriétés tribologiques des dépôts dépendent à la fois du procédé mais aussi de la composition étudiée. La plupart des auteurs notent de bonnes performances tribologiques des dépôts mais toutefois inférieures à celles du TiN [21, 23].

Le coefficient de frottement diminue avec la teneur en bore pour Tamura et al [10]. La figure I-17 présente cette variation : il décroît de 0.45 à 0.15 pour les dépôts $(\text{TiN})_{1-x}\text{B}_x$ quand x varie de 0 à 0.5. En revanche, le coefficient de frottement ne semble pas être modifié pour les dépôts TiB_2N_x avec x variant de 0 à 2 (figure I-18, référence 23).

La valeur du coefficient de frottement est lié au type d'essai tribologique utilisé : lorsque l'essai de frottement est un test pion/disque, le coefficient a des valeurs proches de 0.9, alors que pour un test pion/plan à une seule passe, le coefficient est de l'ordre de 0.3. Gissler et al [23] attribuent cette modification à un mécanisme de frottement dominé par la formation de débris à l'interface pion/disque.

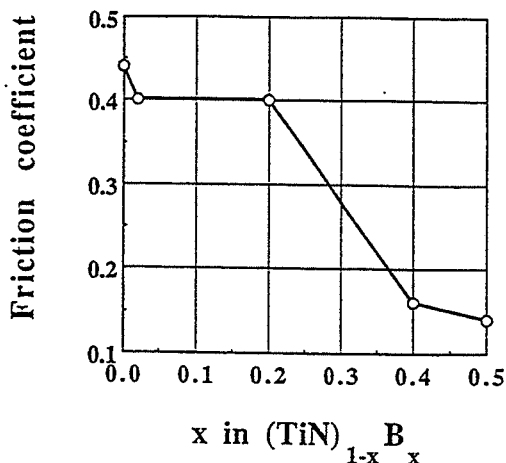


Figure I-17 : Evolution du coefficient de frottement pour les dépôts $(\text{TiN})_{1-x}\text{B}_x$ en fonction de la composition chimique [10].

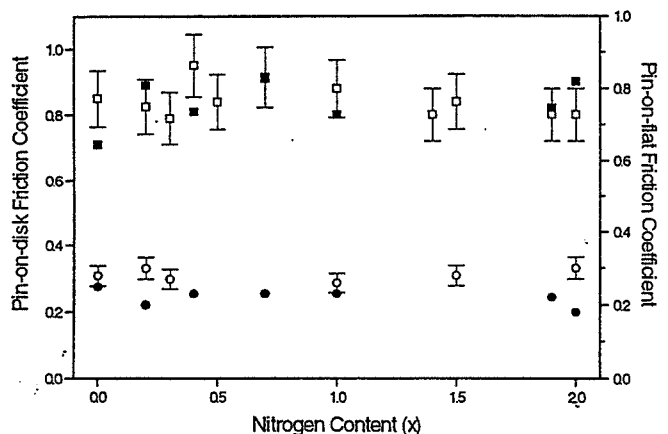


Figure I-18 : Evolution du coefficient de frottement lors d'un test pion-disque et pion-plan pour les dépôts TiB_2N_x en fonction de la composition chimique [23].

Dans le cadre d'applications industrielles, des essais d'usure particuliers ont été effectués pour certains dépôts Ti-B-N. Les revêtements présentent une excellente résistance à l'usure, trois fois meilleure que celle du nitrure de titane, dans les conditions de fabrication de matériaux plastiques [15]. De même, en revêtement de pièce d'enregistreur à bandes magnétiques, les couches TiB_2 et $\text{TiB}_2(\text{N})$ avec faible teneur en azote montrent de bons résultats à l'usure [17].

I-2-3-5 Résistance à la corrosion

La résistance à la corrosion des dépôts Ti-B-N est élevée [10,15]. La figure I.19 présente les courbes de polarisation anodique des dépôts et d'un acier inoxydable dans un milieu corrosif 0.1 N H_2SO_4 . Tamura explique ces bons résultats par la diminution de la porosité des dépôts de structure amorphe.

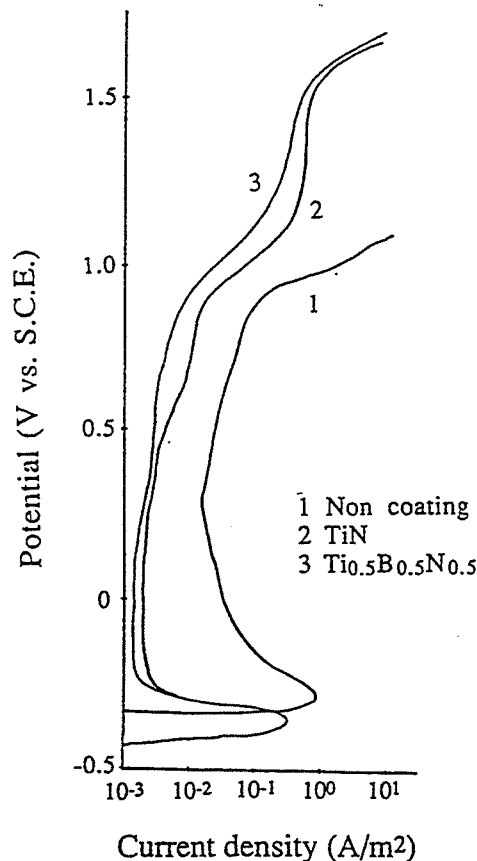


Figure I-19 : Courbes de polarisation anodique des dépôts Ti-B-N et d'un acier inoxydable [10].

Conclusion

Cette étude bibliographique démontre bien le fort potentiel du système Ti-B-N en revêtement pour les outils de coupe. En effet, il existe des domaines de composition pour lesquels les dépôts sont durs, voire ultra-durs, adhérents aux substrats métalliques. Certaines compositions présentent aussi une résistance à l'usure et à l'oxydation élevée.

Toutefois, à ces résultats positifs, il faut ajouter plusieurs remarques : les procédés d'élaboration des différents revêtements sont variés, ce qui rend les comparaisons difficiles. D'autre part, chaque auteur, pour un même procédé, travaille avec des paramètres qui leur est propres : volume de l'enceinte à vide, géométrie des cibles, puissance cathodique, pression totale de travail, intensité du bombardement ionique sur la couche en croissance, ... Ainsi, la morphologie et l'épaisseur des couches sont modifiées. Or, ces paramètres influencent les mesures de dureté et de charge critique par exemple.

Enfin, certaines méthodes de caractérisations utilisées dans la littérature sont propres à un groupe de recherche. Les essais tribologiques sont par exemple difficilement comparables d'un auteur à l'autre. Il en est de même pour l'analyse chimique, délicate en raison de la présence d'éléments lourds et légers. Des dispersions apparaissent selon la technique employée mais aussi selon les références utilisées.

L'originalité de ce travail de thèse est d'élaborer des dépôts Ti-B-N selon un même procédé, de caractériser leurs propriétés en suivant le même processus, de façon à comparer les différents revêtements.

I-3 BIBLIOGRAPHIE SUR LA PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON

Introduction

Les dépôts Ti-B-N étudiés tout au long de ce travail sont élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. Cette méthode est préférée aux procédés utilisés dans la littérature en raison de ses nombreux avantages :

- température d'élaboration faible,
- reproductibilité élevée,
- revêtement d'objets de géométries compliquées possible.

Ainsi, ce procédé est bien adapté à la réalité industrielle.

Ce chapitre bibliographique a pour but de se familiariser avec le procédé. Dans un premier temps, le principe de la méthode de dépôt est expliqué. La deuxième partie passe en revue les paramètres d'élaboration influençant les propriétés finales des revêtements.

I-3-1 GENERALITES SUR LA PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON

Le matériau à déposer, appelé matériau cible, est introduit dans une enceinte à vide. Un gaz inerte support de décharge est injecté dans l'enceinte. Une décharge électrique ionise le gaz. Sous l'action du bombardement de ces ions énergétiques, le matériau est mis en phase vapeur. La cible constitue la cathode de la décharge électrique, le substrat et le reste de l'enceinte jouant le rôle d'anode. L'enceinte de pulvérisation est présentée figure I-20.

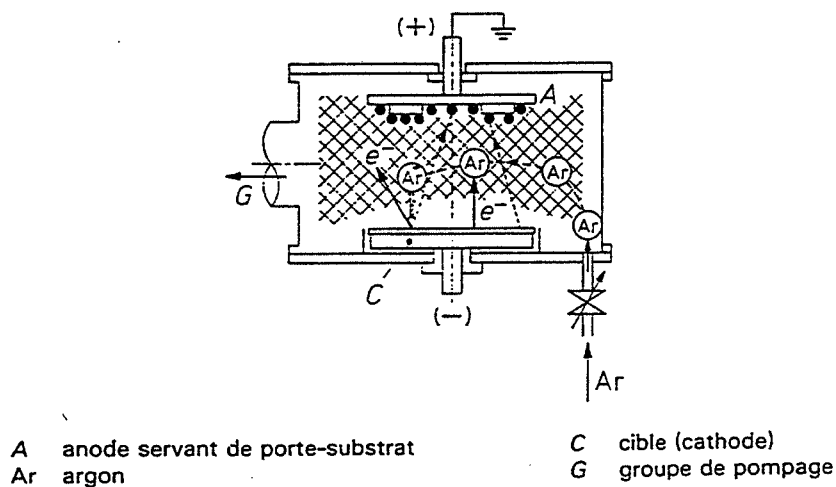


Figure I-20 : Schéma de l'enceinte de pulvérisation cathodique magnétron [29].

I--3-1-1 Principe de la décharge

En général, les gaz sont d'excellents isolants électriques. Pourtant, sous l'effet d'un champ électrique, ils peuvent être le siège d'un courant électrique de conduction : le gaz est alors le siège d'une décharge électrique, caractérisée par l'évolution du courant en fonction de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode. La figure I-21 présente la caractéristique électrique de décharge.

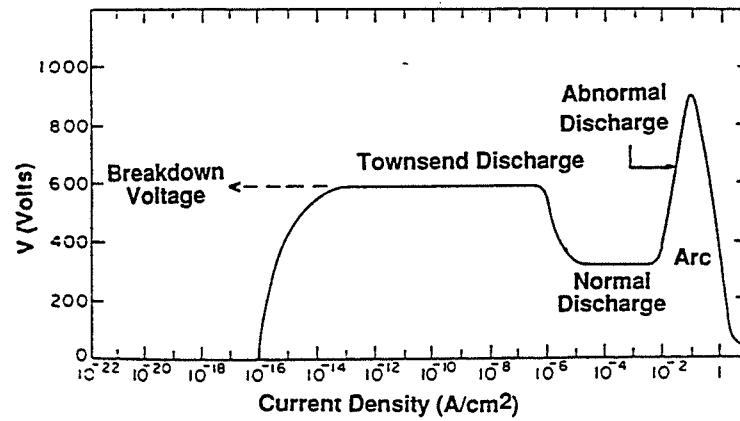


Figure I-21 : Caractéristique de décharge [30].

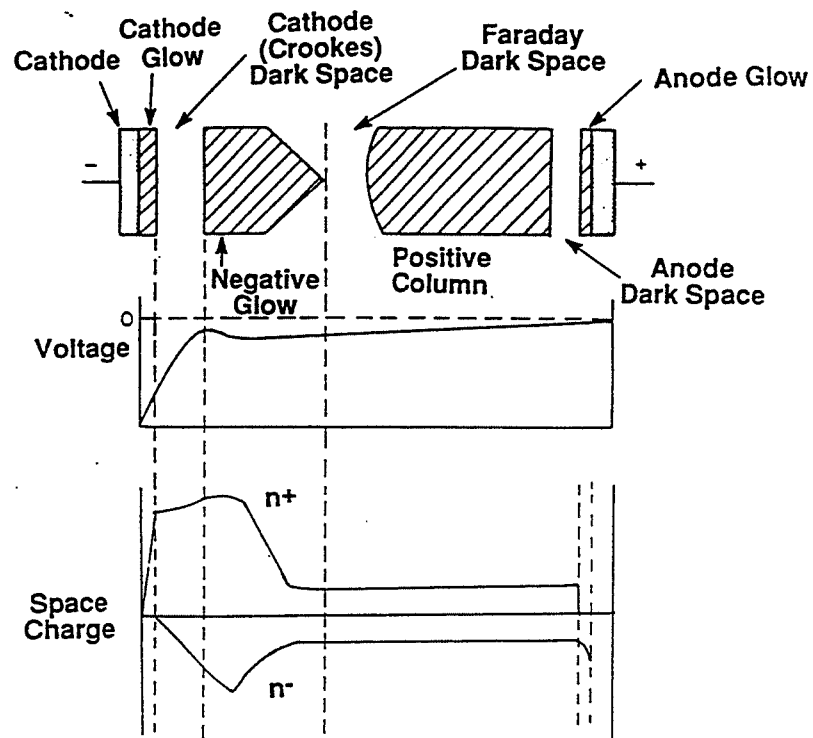


Figure I-22 : Répartition du potentiel, des charges électriques en fonction de la position entre les électrodes [30].

Les décharges normale et anormale appartiennent à la décharge luminescente caractérisée par son émission lumineuse due à la désexcitation des atomes ou à la neutralisation des ions.

La figure I-22 montre la répartition des charges et du potentiel en fonction de la position entre la cathode et l'anode. On remarque tout d'abord que la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes se retrouve à peu près intégralement dans l'espace sombre cathodique. Les électrons secondaires provenant de la cathode ne sont pas suffisamment énergétiques pour exciter ou ioniser les atomes, d'où l'absence de lumière dans cette zone.

A la sortie de l'espace sombre, les électrons ont acquis suffisamment d'énergie pour exciter et ioniser les atomes du gaz ambiant. La largeur de l'espace sombre correspond à peu près au libre parcours moyen d'ionisation des électrons.

Pour augmenter l'ionisation du gaz et donc le rendement de pulvérisation, on associe un champ magnétique au champ électrique. Les électrons sont alors confinés près de la cathode et décrivent une trajectoire hélicoïdale. La présence du champ magnétique permet de travailler à des pressions plus faibles. Le libre parcours moyen des particules est alors augmenté, entraînant ainsi une élévation de l'énergie des particules. Grâce au champ magnétique, les vitesses de dépôt peuvent ainsi être multipliées par 50.

La partie luminescente du plasma est à un potentiel quasiment constant appelé potentiel plasma. D'autre part, ce milieu est électriquement neutre, comptant autant de charges négatives que positives. Ainsi les éléments contenus dans le plasma ne subissent pas l'attraction des électrodes.

La zone intéressante pour la pulvérisation cathodique est la zone de décharge anormale, zone pour laquelle la tension est élevée. L'énergie des ions étant grande, le rendement de pulvérisation est important.

I-3-1-2 Mécanisme de pulvérisation

Lors du bombardement des ions sur la cible, plusieurs interactions ions-matière se produisent (figure I-23).

Si l'énergie des ions est faible, l'ion est rétrodiffusé après sa neutralisation (III). Si son énergie est plus élevée, il peut déplacer un atome hors de sa position d'équilibre. On a alors création de défauts (lacune-interstitiel). Si l'ion pénètre plus profondément dans la matière, il

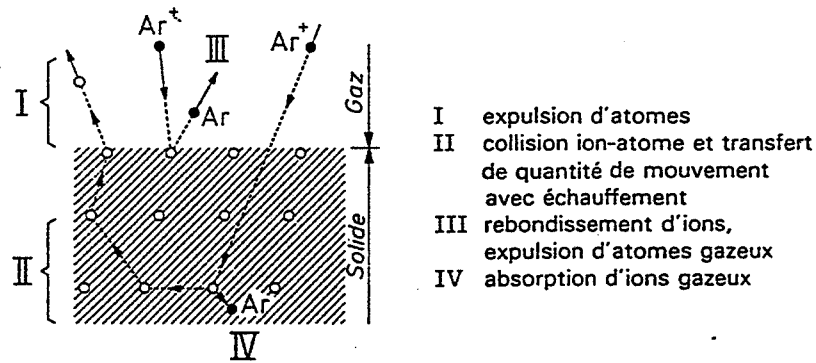


Figure I-23 : Interactions ion-matière lors du mécanisme de pulvérisation [29].

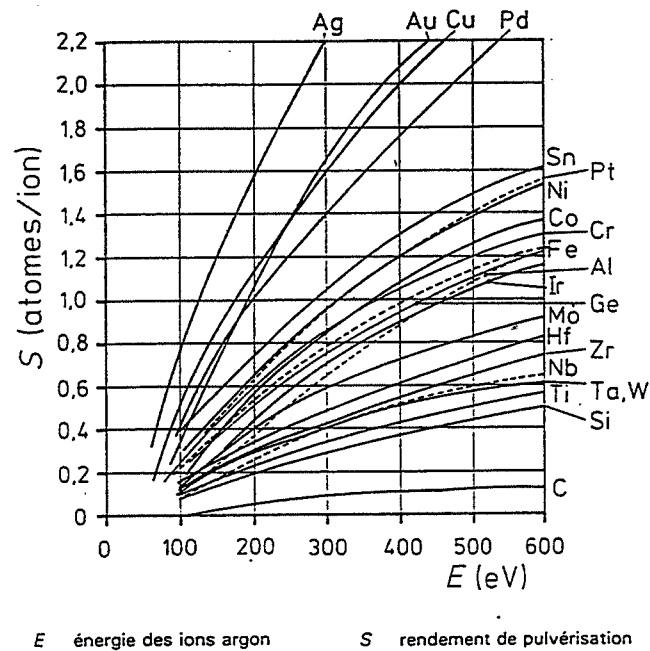


Figure I-24: Rendement de pulvérisation suivant la nature de la cible en fonction de l'énergie des ions argon [29].

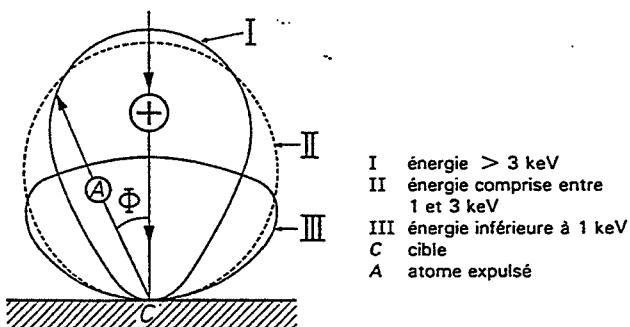


Figure I-25 : Distribution angulaire du flux de particules en fonction de l'énergie des ions incidents [29].

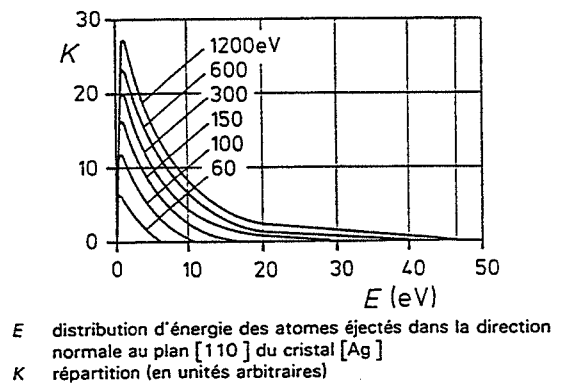


Figure I-26 : Répartition énergétique du flux de particules en fonction de l'énergie des ions incidents [29].

transmet plus d'énergie au matériau permettant le déplacement d'un plus grand nombre d'atome avec finalement l'éjection d'un ou plusieurs atomes (I) : c'est le phénomène de collisions en cascade (II). Pour des énergies d'ions très élevées, l'ion pénètre plus profondément sans toutefois être à l'origine d'éjection d'atomes : c'est le phénomène d'implantation ionique.

Le dépôt contient donc une certaine quantité d'atome du gaz support de décharge. James M.E. Harper [31] a établi que la fraction atomique incorporée est proportionnelle au potentiel bias au carré. De plus, selon Wang et al. [32] les dépôts amorphes incorporent plus d'atomes que les dépôts cristallisés, les matériaux ayant une plus grande concentration de sites possibles pour accommoder les atomes de gaz support de décharge.

Ces différents mécanismes d'interaction sont régis par la perte d'énergie de l'ion se déplaçant dans la matière et caractérisée par le pouvoir d'arrêt atomique R :

$$R = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}$$

avec E, l'énergie de l'ion et N, le nombre de moles d'atomes par unité de volume.

Le rendement de pulvérisation S est défini comme le nombre d'atomes expulsés par ion incident. Son expression théorique a été établie par P. Sigmund dans le cas de solides amorphes ou polycristallins à grains fins et n'est applicable qu'aux matériaux purs [29] :

$$S = K\epsilon\alpha \left[\frac{M_t}{M_i} \right] \frac{E}{U}$$

avec $\epsilon = 4 \frac{M_t M_i}{(M_t + M_i)^2}$ appelé fonction d'énergie de transfert

U, énergie de sublimation du matériau cible

E, énergie cinétique des ions incidents

α est une fonction de (M_t/M_i) ,

M_t et M_i sont les masses atomiques de l'élément cible et de l'ion

La figure I-24 présente les rendements de pulvérisation pour différents matériaux en fonction de l'énergie cinétique des ions incidents.

En considérant un bombardement ionique normal au plan de la cible, la distribution angulaire du flux de particules est décrit figure I-25 pour des énergies de bombardement différentes. Pour des énergies comprises entre 1 et 3 keV, la distribution suit une loi en cosinus. L'énergie moyenne des particules émises se situe entre 1 et 10 eV. Cependant une quantité négligeable est expulsée avec des énergie supérieures à 10 eV. Ces particules sont alors suffisamment

énergétiques pour pulvériser le substrat et la couche en croissance. La figure I-26 montre la répartition énergétique du flux de particules pour différentes énergies de bombardement ioniques.

I-3-2 INFLUENCE DES PARAMETRES D'ELABORATION SUR LES PROPRIETES DES DEPOTS

De nombreux paramètres de la pulvérisation cathodique magnétron ont une influence importante sur les propriétés suivantes des couches.

I-3-2-1 Composition

Dans le cadre de notre étude, la cible est un matériau composé. D'autre part, la pulvérisation est réactive, c'est à dire, un gaz, ici l'azote, est introduit dans l'enceinte afin d'élaborer un nitrure. Le contrôle de la composition dépend de nombreux facteurs:

- la pulvérisation préférentielle d'un atome par rapport à un autre peut entraîner une modification de la composition de la couche par rapport à la composition initiale de la cible,
- un échauffement trop élevé de la cible pendant le bombardement ionique peut entraîner des phénomènes de diffusion importants, modifiant la composition superficielle de la cible et donc du dépôt. Le refroidissement de la cible joue un rôle significatif,
- un "empoisonnement" de la cible par le gaz réactif peut avoir lieu : le cas se produit lors de l'élaboration de nitrure de titane par pulvérisation d'une cible de titane [33],
- l'implantation ionique décrite au chapitre précédent modifie la pureté des dépôts : il faut éviter de travailler à des énergies de bombardement trop élevées,
- enfin, les parois de l'enceinte de pulvérisation sont toujours recouvertes de gaz adsorbés, tels que l'eau par exemple. Ces éléments se retrouvent alors en éléments d'impureté dans les couches. Le dégazage des parois s'effectue par chauffage sous vide avant pulvérisation.

I-3-2-2 Adhésion

L'adhésion sur le substrat est une qualité sine qua non que doit posséder un revêtement. L'adhésion des dépôts élaborés par pulvérisation cathodique magnétron est souvent supérieure

à celle obtenues par d'autres procédés [34]. Hormis les interactions chimiques substrat-dépôt, l'adhérence dépend essentiellement de l'état de surface du substrat qui doit être propre. Là encore, plusieurs paramètres peuvent améliorer cette propriété :

- un nettoyage des substrats avant chargement de l'enceinte est nécessaire pour éliminer des contaminants organiques et s'opère avec des solvants organiques,
- pour dégazer sa surface, le substrat est chauffé avant la prépulvérisation de la cible,
- dans l'enceinte, avant dépôt, les substrats subissent soit un effluvage, soit un bombardement ionique :

Effluvage : les substrats sont exposés à un plasma permettant l'élimination d'impureté par effet de dégazage et de dégraissage. Le substrat n'est pas pulvérisé.

Attaque ionique : une décharge luminescente est créée dans l'enceinte. Une polarisation négative est appliquée au substrat, attirant des ions sur sa surface; le bombardement ionique a un effet de décapage puisqu'il procède à un enlèvement de matière. Cependant, pour des substrats poli-miroir, le bombardement détériore l'état de surface.

I-3-2-3 Morphologie

- De nombreuses études ont porté sur la croissance des couches minces lors d'un procédé PVD. Le modèle de B.A. Movchan et A.V. Demchinshin, modifié par J.A. Thornton est le plus couramment employé [35]. Il n'est valable que pour un matériau monophasé. La figure I-27 présente les diagrammes de Thornton et de Movchan et Demchinshin. Ils montrent l'évolution de la microstructure des dépôts en fonction du rapport T/T_m (température d'élaboration sur température de fusion) et de la pression d'argon.

La structure de la zone 1 apparaît quand la diffusion des adatoms est insuffisante pour compenser les effets d'ombrage : les sommets des colonnes reçoivent un flux d'atomes plus abondant que les vallées, induisant de la porosité entre les colonnes. La rugosité de la surface de la couche en croissance peut résulter de la forme des sites de nucléation initiale, de la nucléation préférentielle sur les hétérogénéités de surface du substrat, de la rugosité du substrat même ou encore d'une croissance cristallographique préférentielle.

La zone T , appelée zone de transition, est définie comme la limite de la zone I à $T/T_m=0$ pour des substrats à faible rugosité. La diffusion des adatoms compense ici largement les effets d'ombrage.

La zone 2 a une structure colonnaire dense. Le mécanisme de croissance est dominé par la diffusion en surface. De la renucléation peut apparaître à la surface de la couche en croissance.

La zone 3 définit le domaine de température et de pression pour lequel le mécanisme de croissance est dominé par la diffusion volumique. La structure colonnaire disparaît au profit d'une structure équiaxe grâce au phénomène de recristallisation.

En pulvérisation cathodique magnétron la température d'élaboration et la pression sont faibles. On se situe plus souvent dans la zone 1 ou T.

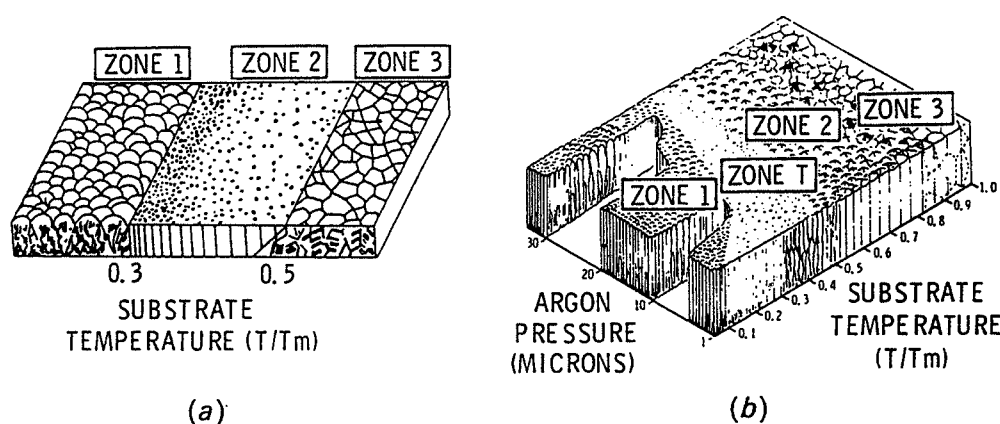


Figure I-27 : Modèles proposés par (a) Movchan et Demchishin et (b) Thornton pour les dépôts de métaux élaborés par pulvérisation [35].

- Le bombardement ionique améliore considérablement la morphologie du dépôt. En appliquant un potentiel négatif au substrat, appelé potentiel bias, des ions sont attirés sur le substrat et bombardent ainsi la couche en croissance. Deux effets du bombardement sont évoqués dans la littérature :

→ tout d'abord, les sommets de la surface de la couche peuvent être érodés, éliminant ainsi les effets d'ombrage.

→ d'autre part, le bombardement ionique a pour effet de créer de nouveaux sites de nucléations, densifiant le revêtement (figure I-28) [36]. La taille de grains varie et peut atteindre alors quelques nanomètres selon les dépôts.

Cependant, comme nous l'avons souligné aux paragraphes précédents, le bombardement ionique a pour conséquence l'implantation des ions. De plus, le bombardement augmente la valeur des contraintes internes dans les dépôts.

- D'autres paramètres modifient la morphologie des dépôts, tels que l'angle d'incidence du flux de particules arrivant sur la couche, la géométrie de l'appareillage, la rugosité des substrat, etc. [37].

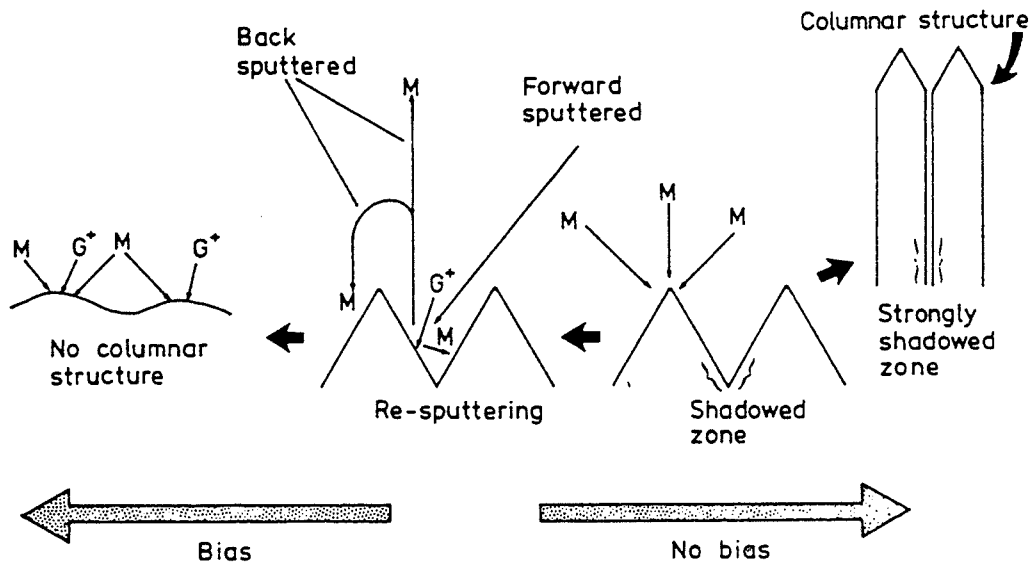


Figure I-28 : Effet du potentiel bias sur la microstructure des dépôts PVD [36].

I-3-2-4 Contraintes résiduelles

La figure I-29 présente schématiquement l'influence de différents paramètres d'élaboration sur les contraintes internes d'un dépôt TiN [38].

- Dans cette étude, la température du substrat pendant l'élaboration a une faible influence sur l'état de contrainte de la couche. Toutefois, les contraintes diminuent avec la température croissante d'élaboration. Cette diminution est le résultat de l'augmentation de la mobilité des atomes adsorbés avec la température (figure I-29a).
- Les contraintes de compression augmentent très rapidement avec le potentiel bias croissant. L'origine de cette évolution est imputée, d'une part à l'augmentation d'atomes en sites interstitiels dans le cristal, et d'autre part à l'intensification du bombardement de la couche en croissance. Les contraintes d'ordre II et III suivent cette même évolution en fonction du potentiel bias (figure I-29b).

- L'orientation du substrat par rapport à la cible lors de l'élaboration joue un rôle très important dans la valeur de la contrainte. Le maximum de contrainte est obtenu pour un angle de 90° entre le flux d'atomes et le substrat. La contrainte décroît jusqu'à être pratiquement nulle lorsque l'angle décroît de 90° à 45° (figure I-29c).
- L'augmentation de la pression totale dans l'enceinte entraîne une diminution de la contrainte en raison de la chute du libre parcours moyen des particules, d'où une diminution de leur énergie. A contrario, une augmentation de la pression partielle du gaz support de décharge a pour influence une augmentation de la contrainte. Ceci a été observé pour le nitrure de titane. Une explication de ce résultat est la croissance du nombre d'atomes participant à la formation de la couche.

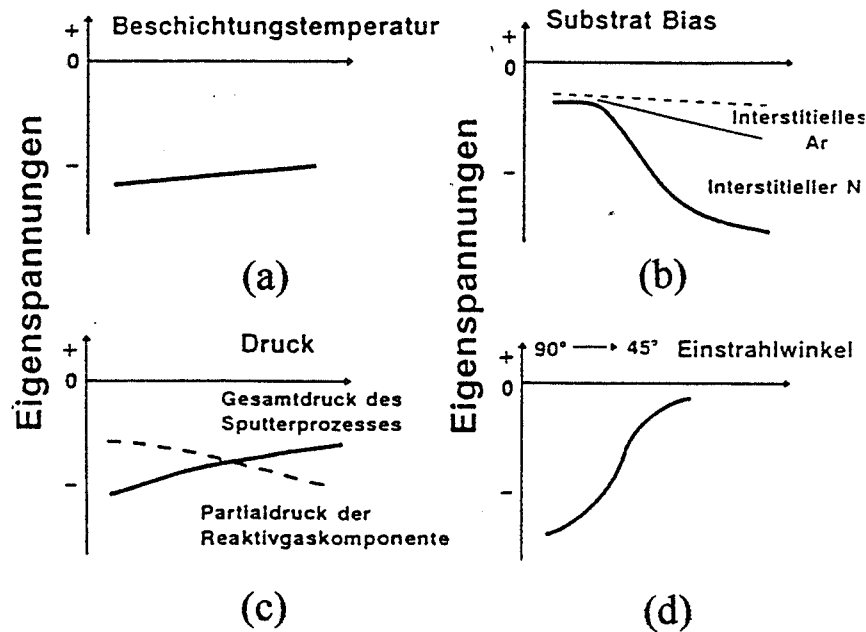


Figure I-29 : Evolution des contraintes internes en fonction des paramètres d'élaboration : (a) température d'élaboration, (b) potentiel bias, (c) pression totale et partielle, (d) angle d'incidence [38].

Conclusion

La pulvérisation cathodique magnétron est un procédé relativement bien adapté aux dépôts de matériaux céramiques. Grâce à l'optimisation des paramètres d'élaboration, il est possible de contrôler la qualité des revêtements telles que leur pureté, leur adhérence, leur morphologie, leur composition chimique ainsi que leur état de contraintes.

CONCLUSION DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET BUT DE L'ETUDE

Cette étude bibliographique montre la pertinence du matériau Ti-B-N pour les revêtements des outils de coupe : les premières études présentent ce matériau comme ultra-dur, adhérent aux substrats métalliques, résistant à la fois à l'usure et à la corrosion.

D'autres travaux sont pourtant à effectuer dans ce domaine en considérant un seul et unique procédé d'élaboration. La pulvérisation cathodique magnétron a été choisie comme mode d'élaboration de par ces nombreux avantages, à savoir faible température de travail, reproductibilité, contrôle de la composition chimique... D'autre part, de nombreux paramètres sont modulables et ajustables de manière à optimiser les propriétés des dépôts.

Actuellement des recherches sont entreprises afin de prédire la formation des composés stables et métastables lors d'élaboration de couches PVD par calculs thermodynamiques. La difficulté réside dans la faible quantité de données thermodynamiques disponibles sur les dépôts métastables. Les premiers résultats obtenus par Spencer et al [39] sur les systèmes Ti-B-C montrent une divergence significative entre l'expérience et le calcul. L'exploration expérimentale systématique du diagramme ternaire Ti-B-N élaboré par PVD reste encore indispensable.

Le but de cette étude est d'élaborer des dépôts Ti-B-N par pulvérisation cathodique magnétron dans un domaine de composition très large. Cette investigation est faite par copulvérisation réactive à partir d'une cible de titane et de diborure de titane. La copulvérisation a été choisie parce qu'elle permet d'élaborer de façon rapide et peu onéreuse des dépôts de rapports B/Ti très différents. La pulvérisation étant réactive sous azote, le rapport N/Ti évolue avec la pression partielle d'azote introduit dans l'enceinte.

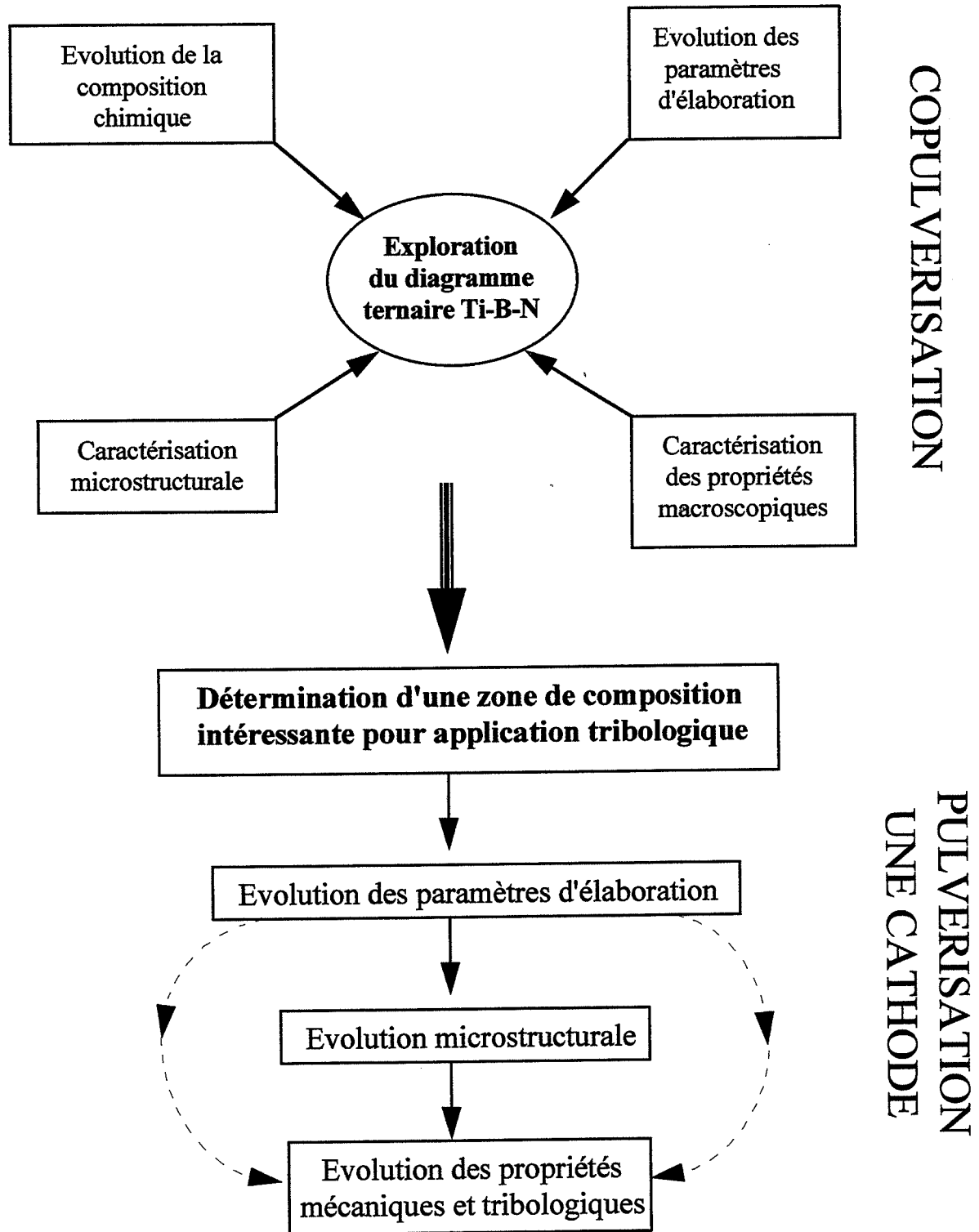
Ces dépôts sont ensuite caractérisés d'un point de vue microstructural mais aussi tribologique, afin de dégager une relation entre composition chimique et propriétés mécaniques.

L'élaboration par copulvérisation nécessite la modification de certains paramètres entre les divers dépôts, tels que la puissance appliquée à la cible Ti, la pression partielle d'azote, l'angle d'incidence du flux de particules arrivant sur la couche, etc... Ces paramètres peuvent avoir une influence sur la morphologie des dépôts, la mobilité des adatoms, la taille des cristallites, etc., rendant la comparaison d'un dépôt à l'autre très délicate.

De manière à mieux comprendre l'influence de la microstructure sur les propriétés des couches Ti-B-N, il est nécessaire d'élaborer les revêtements en utilisant un procédé plus classique, la pulvérisation cathodique magnétron à une cathode. Le domaine d'exploitation est alors réduit à une zone de composition chimique déterminée, qui semble la plus intéressante pour l'application aux revêtements d'outil de coupe. Certains paramètres d'élaboration sont ensuite modifiés.

La finalité de cette étude est de comprendre pourquoi les dépôts Ti-B-N possèdent des très bonnes propriétés mécaniques et tribologiques et de déterminer les paramètres d'élaboration pertinents qui influent sur ces bons résultats.

ORGANIGRAMME DE LA DEMARCHE



CHAPITRE II
METHODES EXPERIMENTALES
DE
CARACTERISATION DES DEPOTS DE TI-B-N

INTRODUCTION

Les caractérisations des revêtements Ti-B-N doivent rendre compte d'un certain nombre de propriétés physiques et chimiques de ces couches. Cependant, la faible taille de grains, la faible cristallinité des dépôts, l'épaisseur et la composition chimique demandent des techniques de caractérisations spécifiques de pointe. Une attention particulière est portée sur le choix de ces méthodes.

La diffraction des rayons X est une analyse essentielle pour cette étude. Elle renseigne sur la nature des phases cristallines en présence, sur leur texture, les contraintes internes, la taille des cristallites, etc. Une partie significative de ce chapitre lui sera donc consacrée.

Certaines propriétés, telles que les propriétés optiques et électriques, bien que inintéressantes pour l'utilisation de ces revêtements dans le domaine des outils de coupe, sont étudiées. En effet, elles peuvent apporter des informations concernant le matériau lui-même (type de liaisons chimiques...) .

II-1 CARACTERISATION DE LA VITESSE DE PULVERISATION

La reproductibilité de l'élaboration par pulvérisation cathodique passe par la détermination de la vitesse de dépôt. Grâce à elle, l'épaisseur déposée est contrôlée et ajustable.

La vitesse de dépôt est donnée par le rapport de l'épaisseur sur le temps de pulvérisation. La mesure exacte de l'épaisseur est établie à l'aide d'un profilomètre Alpha-step de la société Tencor. Le rayon de courbure de la pointe diamant est de 5 μm . Cette méthode nécessite une rugosité du substrat très faible, c'est pourquoi les dépôts sont élaborés sur un substrat de verre. Au préalable, un masque est appliqué sur le substrat de façon à créer une marche après pulvérisation. La durée de pulvérisation est de 10 minutes.

La vitesse de dépôt étant déterminée, il est alors possible de calculer le temps nécessaire de pulvérisation pour élaborer des dépôts sur acier XC38. Pour notre étude, l'épaisseur sur substrat acier est choisie à 10 μm , compromis entre le temps de pulvérisation et l'épaisseur suffisante pour les caractérisations mécaniques. Une vérification de l'épaisseur des revêtements sur substrat XC38 est alors effectuée par microscopie optique ou électronique à balayage (MEB) sur une coupe transversale des dépôts.

Le dépôt étant élaboré sur un substrat isolant, les conditions d'élaboration sont particulières et notamment l'application d'un potentiel bias sur le substrat est impossible. Or, le bombardement ionique peut modifier l'épaisseur du dépôt par repulvérisation de la couche en croissance ou densification.

II-2 CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE

La morphologie des dépôts est caractérisée par cryofracture de façon à obtenir une rupture fragile du substrat et de la couche. Pour cela, les substrats revêtus sont pré-entaillés (côté substrat) puis trempés dans l'azote liquide. Soumis à un choc, la rupture fragile se produit dans le prolongement de l'entaille, révélant alors la morphologie colonnaire ou non du dépôt, observée par MEB.

Cette méthode qualitative permet difficilement d'apprécier des différences de porosité entre les diverses couches colonnaires.

II-3 CARACTERISATION DES PROPRIETES OPTIQUES

Les propriétés optiques sont quantifiées par la mesure de réflectivité. La longueur d'onde du visible utilisée est fixée à 550 nm. Elle correspond au maximum de sensibilité de l'oeil.

Les mesures de réflectivité sont effectuées sur deux types de revêtements :

- dépôt mince (0,25 μm) sur substrat de verre,
- dépôt plus épais (10 μm) sur acier XC38 poli miroir.

Pour les dépôts minces, la réflectivité est reliée essentiellement à l'absorption du dépôt qui varie en fonction de la couleur de la couche.

La réflectivité des dépôts épais contient une information supplémentaire concernant la morphologie de surface des dépôts. Le phénomène de diffusion de la lumière est accentué dans le cas d'une morphologie colonnaire entraînant une chute de la réflectivité. Ces mesures complètent donc les essais de cryofracture pour qualifier la morphologie des revêtements. D'autre part, la caractérisation de la réflectivité étant quantitative, il est aisé de comparer la morphologie de surface de dépôts ayant la même composition chimique.

II-4 CARACTERISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

II-4-1 GENERALITES SUR LES ANALYSES CHIMIQUES

La composition chimique est essentielle dans l'étude des dépôts de Ti-B-N : elle permet de se situer dans le diagramme ternaire et influe sur leurs propriétés. Cependant, deux types de problèmes apparaissent :

- Les dépôts contiennent à la fois des éléments légers (bore, azote) et des éléments lourds (titane, argon) rendant l'utilisation de la plupart des méthodes traditionnelles impossible.
- Le matériau étant sous forme de revêtement, il ne peut pas être analysé par voie chimique.

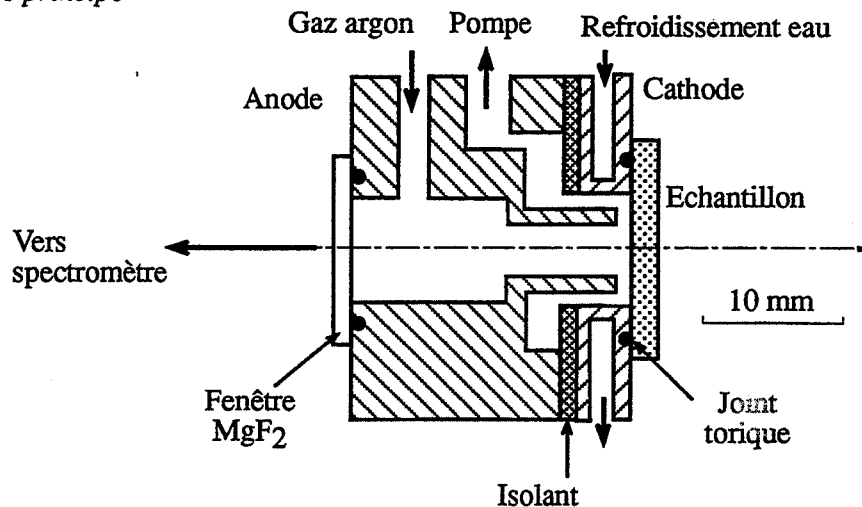
De nombreuses analyses de composition chimiques restent toutefois à notre disposition :

- Spectroscopie Auger
- Spectroscopie ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
- Microsonde de Castaing
- SDL (Spectroscopie à Décharge Luminescente)

Ces analyses sont utilisées dans la littérature pour caractériser les dépôts Ti-B-N. Cependant, des études de faisabilité sur nos dépôts montrent les limites de ces méthodes : l'ESCA et l'Auger sont des analyses d'extrême surface (quelques Å). Or, les dépôts de Ti-B-N sont oxydés en surface. Pour connaître la composition chimique en volume, il faut abraser les couches d'oxydes à l'aide d'un canon ionique. Les couches atomiques analysées sont donc perturbées, soit par pulvérisation préférentielle, soit par des phénomènes de diffusion. Toutefois, l'ESCA est utilisée sur nos dépôts afin d'identifier les liaisons chimiques présentes en surface et en volume dans les couches.

La microsonde de Castaing est, quant à elle, une technique d'analyse volumique. La profondeur analysée est de l'ordre de 1 μm . D'autre part, pour des dépôts à taille de grains de quelques dizaines de nanomètres, le matériau est homogène à l'échelle de la microsonde. Des essais préliminaires sur nos dépôts montrent que la microsonde donne des résultats significatifs en ce qui concerne le pourcentage de bore. Pourtant, pour les pourcentages d'azote et de titane, des problèmes persistent en raison de l'interférence du pic $N_{K\alpha}$ et des pics Ti_{II} et Ti_{III} . Cet effet ne peut pas être corrigé du fait que la position de la raie d'azote dépend de son environnement chimique et qu'il n'existe pas de référence Ti-B-N.

a - Schéma de principe



b - Espace anode-cathode

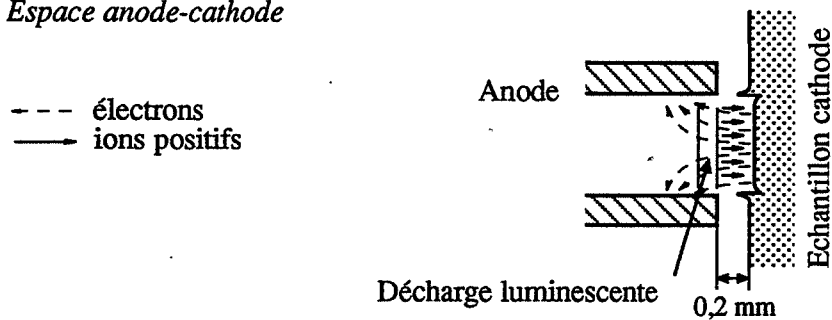


Figure II-1 : Principe de la lampe de Grimm [40].

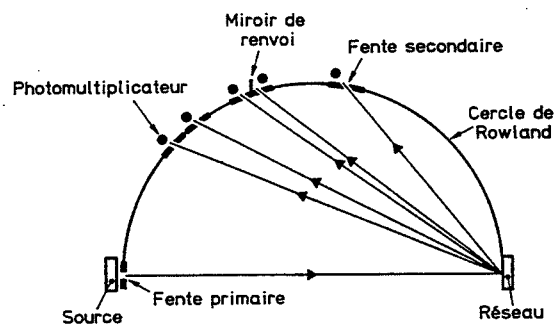


Figure II-2 : Principe d'un spectromètre optique [40].

Ces remarques montrent encore la difficulté à comparer les résultats de la littérature. Enfin, toutes ces méthodes d'analyse nécessitent des références pour étalonner le bore, le titane et l'azote. De la pureté des références va dépendre l'exactitude des mesures.

Seule la spectroscopie à décharge lumineuse semble être adaptée à nos exigences en l'associant toutefois à l'EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) pour quantifier l'argon.

II-4-2 SPECTROSCOPIE A DECHARGE LUMINESCENTE (SDL)

Cette analyse s'est beaucoup développée depuis les années 80, grâce notamment à la possibilité de quantification des matériaux. De part sa rapidité d'analyse, elle est très utilisée en recherche industrielle (Renault, EDF, Sollac...). C'est une analyse à la fois de surface et de volume.

II-4-2-1 Description de l'appareillage

L'appareillage est composé de deux parties :

- la partie lampe à décharge lumineuse basée sur le principe de la lampe de Grimm. La SDL fait intervenir le phénomène de pulvérisation cathodique, présenté Chapitre I partie 3. De la même façon, on travaille dans la zone de décharge lumineuse anormale [25].
- la partie spectrométrie d'émission optique.

Le principe de la lampe de Grimm est détaillé figure II-1. On remarque que l'espace cathode-anode est très faible (0,2 mm), ce qui permet de confiner convenablement la zone de lumière négative et l'espace sombre cathodique entre les électrodes. Rappelons que la zone de lumière négative est la zone au sein de laquelle la désexcitation des atomes ou la neutralisation des ions ont lieu avec émission d'un photon. Cette lumière émise est caractéristique des éléments constitutifs de la cible, c'est à dire, de l'échantillon à analyser. Les photons sont collectés par un spectromètre optique illustré figure II-2. Un réseau renvoie les photons sur des photomultiplicateurs placés sur le cercle de Rowland. A chaque photomultiplicateur est associée une longueur d'onde, c'est à dire un élément chimique. Les longueurs d'onde utilisées pour nos analyses sont :

$$\text{Ti} = 337,27 \text{ nm} \quad \text{B} = 249,70 \text{ nm} \quad \text{N} = 149,26 \text{ nm}$$

Les photomultiplicateurs correspondant à ces éléments sont suffisamment espacés sur le cercle de Rowland pour ne pas créer d'interférences. D'autre part, il n'existe pas d'interférence spectrale entre le Ti, B et N et d'autres éléments chimiques.

L'intensité lumineuse recueillie caractéristique d'un élément est reliée à la teneur en cet élément de cet échantillon par la relation suivante :

$$I^{A(\lambda)} = k^{A(\lambda)} R_M^A(\lambda) I_p Y_M C_M^A$$

avec $I^{A(\lambda)}$, intensité lumineuse émise par l'élément A dans la matrice M à la longueur d'onde λ ,

$k^{A(\lambda)}$, facteur instrumental caractérisant l'efficacité de collection des photons de longueur d'onde λ ,

$R_M^A(\lambda)$, rendement d'émission de l'élément A à la longueur d'onde λ dans la matrice M,

I_p , le courant ionique de décharge,

Y_M , rendement de pulvérisation de la matrice M,

C_M^A , concentration de l'élément A dans la matrice M

La vitesse d'érosion dépend des conditions de décharge : les figures II-3 et II-4 montrent sa variation en fonction de l'intensité et du potentiel de décharge.

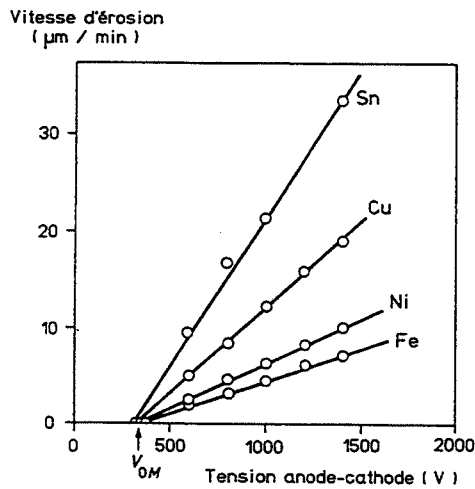


Figure II-3 : Variation de la vitesse d'érosion en fonction de la tension de décharge [40].

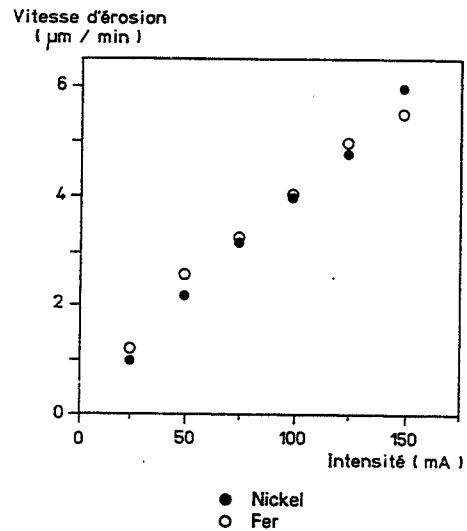


Figure II-4 : Variation de la vitesse d'érosion en fonction de l'intensité du courant de décharge [40].

La méthode de Bengston [41] qui permet la quantification, à partir des spectres SDL, tient compte des variations des paramètres suivants :

- courant de décharge,
- tension de décharge,
- dérivation expérimentale,
- vitesse d'érosion.

Ces variations sont établies à partir de formules empiriques. Bengston ne tient pas compte de la variation de pression, considérant son effet du second ordre et donc négligeable. Les analyses, dans le cadre de ce travail, suivent les mêmes hypothèses. Elles sont effectuées à tension et courant de décharge constants optimisés à 500V et 30 mA.

II-4-2-2 Application aux dépôts de Ti-B-N

Dans le cas des analyses des dépôts Ti-B-N homogènes, il suffit de travailler sur les rapports d'intensités lumineuses pour s'affranchir du rendement de pulvérisation.

D'autre part, des études menées par Pons-Corbeau [42] montrent que le rendement d'émission d'un élément chimique est indépendant de la matrice. Si de plus, on considère l'efficacité de collection des photons constante dans le temps, il est possible de quantifier les spectres SDL à l'aide d'une référence de composition connue [43].

Considérons deux éléments chimiques A et B contenus dans deux matrices M1 et M2. Le rapport d'intensités lumineuses est relié au rapport des concentrations par l'équation suivante :

$$\frac{\left(\frac{I_A}{I_B}\right)_{M1}}{\left(\frac{I_A}{I_B}\right)_{M2}} = \frac{\left(\frac{C_A}{C_B}\right)_{M1}}{\left(\frac{C_A}{C_B}\right)_{M2}}$$

Les références choisies pour nos analyses de Ti-B-N sont :

- TiB₂ massif fritté et dense,
- couche mince de 10 µm d'épaisseur de TiN.

La stoechiométrie des références est vérifiée par analyse chimique pour le TiB₂ ainsi que par diffraction des rayons X pour les deux références à l'aide de la mesure du paramètre de maille.

II-4-3 ENERGY DISPERSIVE X-RAY ANALYSIS (EDX)

L'argon, utilisé comme gaz support de décharge pour la pulvérisation, n'est donc pas quantifiable par SDL. Pour cela, l'utilisation de l'EDX est nécessaire. Son principe est fondé sur l'exploitation du rayonnement X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons focalisé à sa surface. Le détecteur qui recueille la totalité du spectre X est relié à un analyseur multicanal qui classe les raies du spectre en fonction de leur énergie. Seuls les éléments lourds sont détectables, i.e. le titane et l'argon pour nos dépôts.

Le rapport Ar/Ti est ainsi déterminé par EDX. La connaissance de ce rapport atomique, associé aux rapports B/Ti et N/Ti obtenus par SDL, permet d'accéder aux pourcentage atomiques des différents éléments à l'aide des équations suivantes :

$$\begin{aligned}\%Ar &= \frac{\frac{Ar}{Ti}}{\left(\frac{Ar}{Ti} + \frac{B}{Ti} + \frac{N}{Ti} + 1\right)} & \%B &= \frac{\frac{B}{Ti}}{\left(\frac{Ar}{Ti} + \frac{B}{Ti} + \frac{N}{Ti} + 1\right)} \\ \%N &= \frac{\frac{N}{Ti}}{\left(\frac{Ar}{Ti} + \frac{B}{Ti} + \frac{N}{Ti} + 1\right)} & \%Ti &= \frac{1}{\left(\frac{Ar}{Ti} + \frac{B}{Ti} + \frac{N}{Ti} + 1\right)}\end{aligned}$$

II-5 ANALYSE DE LA MICROSTRUCTURE

Deux techniques complémentaires sont utilisées pour caractériser la microstructure : la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission. Pour des tailles de cristallites inférieures à quelques nanomètres ou pour des matériaux amorphes, la diffraction des rayons X standard atteint ses limites. Seule la diffraction électronique peut alors qualifier ces microstructures.

II-5-1 LA DIFFRACTION DES RAYONS X

II-5-1-1 Généralités sur la diffraction des rayons X

La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de 10^{-10} m. La diffraction a donc lieu sur les plans cristallins et est déterminée par la loi de Bragg illustrée figure II-5 :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

avec n l'ordre de diffraction

λ , la longueur d'onde

d_{hkl} , la distance interréticulaire des plans hkl

θ , angle d'incidence.

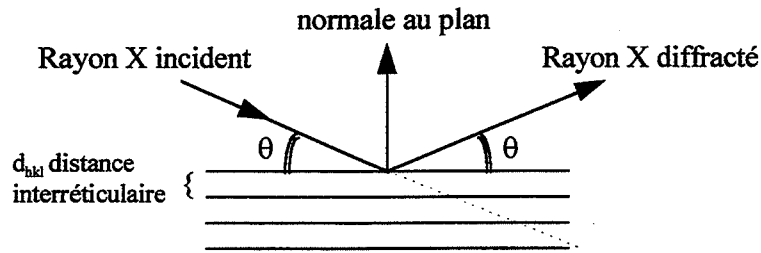


Figure II-5 : Principe de la loi de Bragg

L'analyse des raies des spectres de diffraction offre un éventail d'informations sur la microstructure du matériau, détaillées dans le tableau II-1 [44].

Position des raies de diffraction	- identification de phase - composition d'une solution solide - transformation ordre-désordre - diagramme d'équilibre
Variation de position d'une raie de diffraction par rapport à la direction d'analyse	- contraintes résiduelles macroscopiques
Intensité des raies de diffraction	- dosage de phases
Variation d'intensité d'une raie de diffraction	- textures cristallographiques - mesure d'épaisseur
Forme d'une raie de diffraction	- taille de cristallites - microdéformations (contraintes 2^{ème} ordre)

Tableau II-1 : Informations sur la microstructure accessibles par la diffraction des rayons X.

L'intensité diffractée est donnée par l'équation suivante [44, 45, 46] :

$$I = F^2 p P L A e^{-2M}$$

- **P** est le facteur de polarisation. Il provient de l'équation de Thomson qui décrit la diffusion d'un faisceau de rayons X par un électron. Il est égal à $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$.
- **L** est le facteur de Lorentz. Il tient compte du fait que les plans faisant un angle θ avec l'axe de rotation sont plus longtemps en position de diffraction que ceux parallèles à l'axe. L'intensité doit être corrigée d'un facteur $\frac{1}{\sin \theta \cos \theta}$. De plus, la diffraction ayant lieu sur des cristaux

favorablement orientés, l'intensité diffractée est proportionnelle à $\frac{1}{\sin \theta}$. Le facteur de Lorentz dont il faut tenir compte est égal à $\frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$.

- **A** correspond au facteur d'absorption. Il traduit le fait que les rayons X sont absorbés par le matériau à analyser selon l'équation $I = I_0 e^{-\mu x}$ avec x l'épaisseur traversée, I_0 l'intensité incidente et μ le coefficient d'absorption linéaire. **A** dépend de la configuration géométrique du montage expérimentale.

- **e^{-2M}** est le facteur de température. Il tient compte de l'effet d'une température croissante sur les intensités diffractées. $D = e^{-M}$ est appelé facteur de Debye et $M = \frac{8\pi^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \frac{\Delta x^2}{3}$ où Δx est la variation de position des noeuds du réseaux lors de l'agitation thermique.

- **p** est le facteur de multiplicité. Il correspond au nombre de plans hkl d'une même famille, i.e., de même distance interréticulaire.

- **F** est le facteur de structure. Il rend compte de la diffusion de tous les atomes de la maille cristalline. Il est caractérisé par l'équation suivante :

$$F = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(u_j h + v_j k + w_j l)}$$

où f_j est le facteur de diffusion atomique d'un élément qui tient compte de la densité de charge de l'atome,
 u_j, v_j, w_j correspondent aux positions de l'atome j dans la maille unitaire.

Seuls certains plans hkl auront un facteur de structure non nul en raison de la symétrie du réseau cristallin.

II-5-1-2 Applications

Les parties suivantes ont pour but de montrer comment à partir des spectres de diffraction il est possible de remonter aux informations sur la microstructure. Nous ne détaillerons pas le dosage de phase que nous n'avons pas utilisé. Il est détaillé avec précision dans la référence 47. Il en est de même pour les mesures d'épaisseur par rayons X.

Le montage expérimental utilisé tout au long de cette étude est basé sur le système Dosophatex. Les rotations permises par ce porte-échantillon et les angles leur correspondant sont précisées figure II-6.

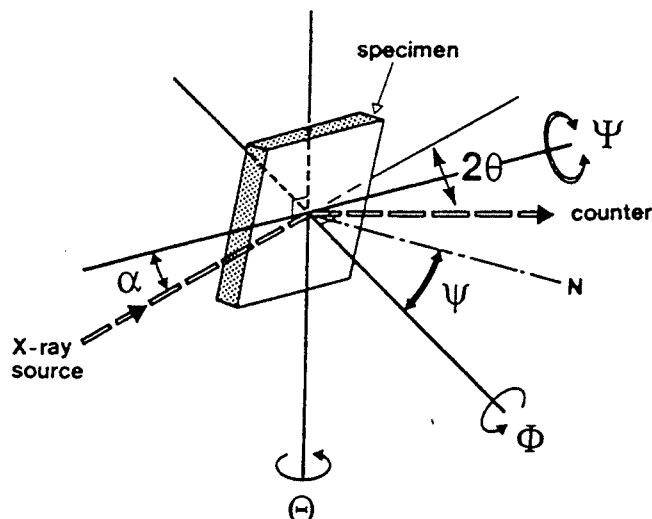


Figure II-6 : Description du système Dosophatex [48].

a/ Identification de phases

* Structure cristalline

Les raies de diffraction renseignent sur la structure cristalline du matériau. La relation de Bragg donne les distances interréticulaires des plans diffractants. Le facteur de structure permet d'indexer ces plans. Le type de structure est ainsi déterminé.

* Paramètre de maille

La position des raies est liée au(x) paramètre(s) de maille. Pour un cristal de structure cubique, cette relation est donnée par :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

De façon à obtenir une mesure très précise du paramètre de maille, plusieurs précautions sont à prendre. Il faut tenir compte des erreurs dues à l'échantillon mais aussi dues à l'appareillage qui faussent la position de la raie de diffraction. Ces erreurs sont reportées tableau II-2 [49].

Erreurs dues à l'échantillon	- Transparence - Absorption - Déplacement par rapport au cercle de focalisation - Planéité de la surface - Température de l'échantillon ...
Erreurs dues à l'appareillage	- Calibrage - Mauvais alignement - Distribution de la longueur d'onde RX - Type de monochromatisation - Facteurs de Lorentz et de polarisation ...

Tableau II-2 : Principales erreurs rencontrées lors de la mesure du paramètre de maille [49].

Des fonctions d'extrapolation permettent de corriger les valeurs de paramètres de maille. En application à nos couches minces, la principale erreur est due au déplacement de la surface analysée par rapport à l'axe de rotation. Cette erreur est donnée par $\Delta\theta = -\frac{s}{R}\cos\theta$ avec s le déplacement de la surface et R le rayon du goniomètre. D'autre part, en différenciant la relation de Bragg, on obtient l'équation : $\frac{\Delta a}{a_0} = \cot\theta\Delta\theta$ d'où $\frac{\Delta a}{a_0} = -\frac{s}{R}\cos\theta\cot\theta$

La fonction d'extrapolation utilisée est alors $\cos\theta\cot\theta$. En appliquant la méthode des moindres carrés, le paramètre de maille a_0 est déterminé. L'incertitude est donnée par l'écart type

$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (a_i - \bar{a}_0)^2}{N-1}}$ avec a_i le paramètre de maille corrigé de l'erreur de déplacement et N le nombre total de raies exploitées pour ce calcul [50, 51].

*** Position des raies de diffraction**

De manière à déterminer le plus précisément possible la position des raies et donc θ_{hkl} , on utilise le calcul du centre de gravité [35]. Cette méthode ne nécessite pas de travailler sur les raies diffractant aux grands angles. Le centre de gravité est calculé à l'aide de la relation suivante:

$$\theta_j = \frac{\sum_{j=0}^N \theta_j [I(\theta_j) - B(\theta_j)]}{\sum_{j=0}^N [I(\theta_j) - B(\theta_j)]}$$

avec $\theta_j = \theta_{j-1} + \Delta\theta$, où θ_N et θ_0 sont les bornes inférieure et supérieure de la raie, $B(\theta)$ est le bruit de fond et I l'intensité diffractée. Cette même méthode sera appliquée pour déterminer la position des raies lors de la mesure des contraintes après corrections des effets de polarisation qui varie en fonction de θ .

*** Composition d'une solution solide**

Dans le cas d'une solution solide, la relation de Vegard permet de déterminer la composition chimique en fonction du paramètre de maille. La figure II-7 donne l'exemple des solutions solides ternaires de nitrures de structure type NaCl [52].

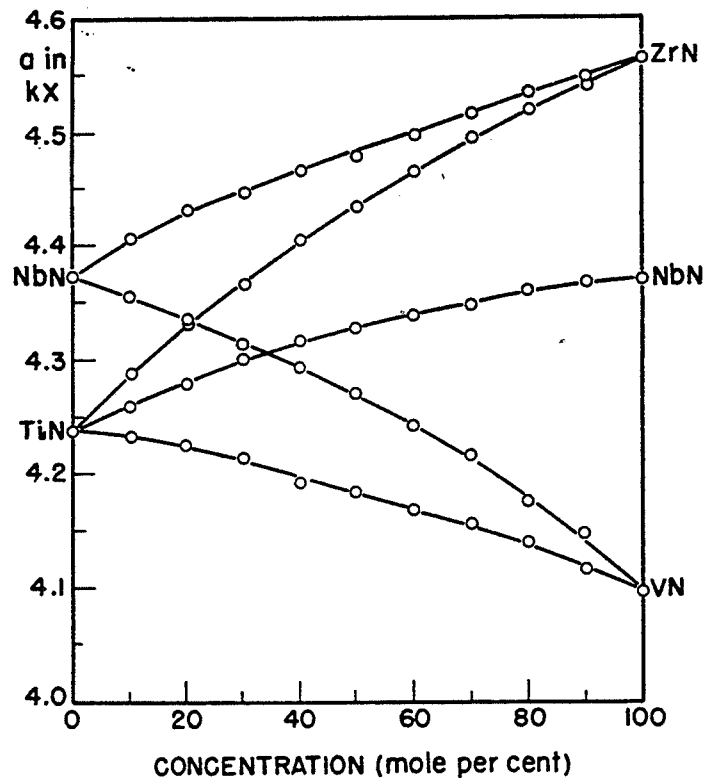


Figure II-7 : Paramètres de maille de solutions solides ternaires de nitrures [52].

*** Ordre dans une solution solide**

Dans une solution solide de substitution, deux sortes d'atomes occupent les noeuds du réseau cristallin. Si la répartition des atomes sur les sites atomiques est irrégulière, les spectres de diffraction sont identiques à ceux d'un cristal de même réseau occupé par un seul type d'atome. S'il existe une régularité dans l'occupation des sites atomiques, apparaissent alors des raies de diffraction supplémentaires appelées raies de surstructure pour lesquelles le facteur de structure est alors non nul [45]. Ces raies de surstructure sont peu intenses. Seuls des types d'atomes de facteurs de diffusion atomique très différents donnent lieu à des raies exploitables.

Dans le cas particulier des analyses de couches minces et quelle que soit l'information recherchée parmi celles développées précédemment, il faut s'affranchir de la diffraction du substrat. Pour cela, l'analyse est effectuée en incidence rasante. Les plans $\{hkl\}$ diffractants ne sont alors plus parallèles à la surface de l'échantillon. La figure II-8 montre les conditions géométriques auxquelles doivent satisfaire les plans $\{hkl\}$ pour diffracter.

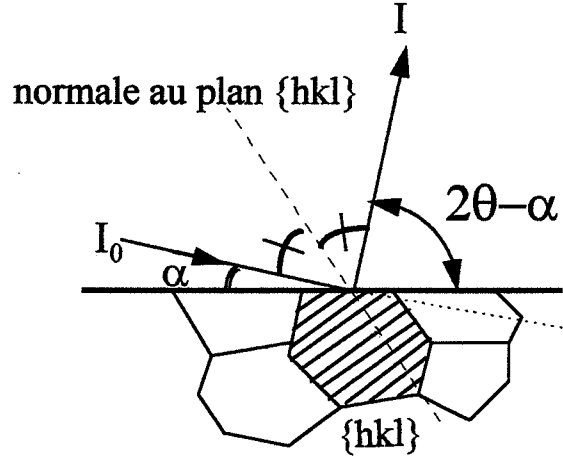


Figure II-8 : Conditions de diffraction en incidence rasante

Si t est l'épaisseur du dépôt et I_0 l'intensité diffractée totale, l'intensité diffractée par la couche est obtenue grâce à l'équation suivante [53]:

$$G = \int_0^t -\frac{\partial I(z)}{\partial z} dz = I_0 (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

avec $\tau = \frac{\sin \theta \cos \psi}{2\mu}$.

Conditions expérimentales utilisées pour les identifications de phases:

- rayonnement $K\alpha$ du cuivre : 0.15418 nm,
- anode tournante (8000 W),
- angle d'incidence optimisé pour les dépôts Ti-B-N à $\alpha = 1^\circ$,
- ψ et ϕ nuls.

b/ Textures

La plupart des dépôts PVD sont très texturés. La texture est souvent de type fibre [54]. De plus elle correspond souvent aux plans les plus denses de la structure cristalline analysée [55]. Ces orientations préférentielles conduisent à des propriétés anisotropes des dépôts et doivent être étudiés.

La texture du matériau déterminée par diffraction des rayons X est représentée sous deux formes :

* **Figure de pôles** : l'intensité diffractée est recueillie pour position ψ et ϕ du système Dosophatex. Les intensités maximales correspondent aux pôles de diffraction. L'échantillon est repéré par trois directions représentées figure II-9 : la direction de laminage DL, la direction transverse DT et la normale au plan du matériau DN.

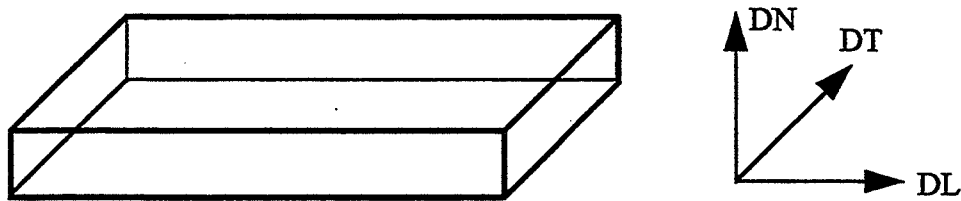


Figure II-9 : Repère de l'échantillon pour les figures de pôle.

* **Fonction de distribution des orientations cristallines** : Elle est calculée à partir de plusieurs figures de pôles. Cette fonction permet de quantifier la fraction volumique de cristallites correspondant à une orientation donnée définie par les angles d'Euler (ϕ_1 , Φ , ϕ_2) en référence à un repère macroscopique fixe. Les angles d'Euler sont définis figure II-10.

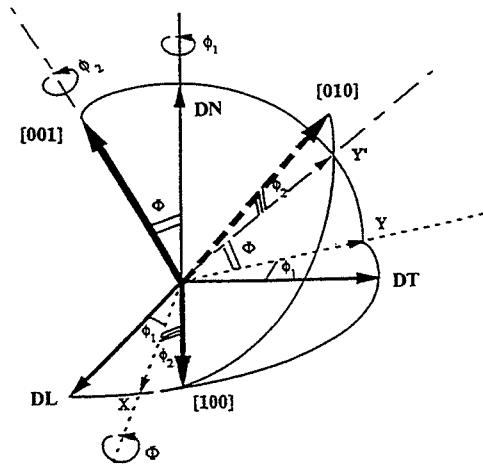
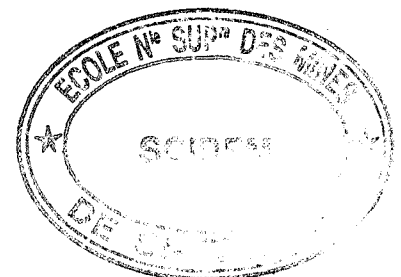


Figure II-10 : Définition des angles d'Euler.

Conditions expérimentales utilisées pour les textures

- rayonnement Co,
- tube scellé (900 W)
- ψ varie de 0° à 82.8° par pas de 7.2° ,
- ϕ varie de 0° à 360° par pas de 3.6°



c/ Contraintes résiduelles [44]

Avant de développer la méthode de détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, il est nécessaire de rappeler les différents niveaux de contraintes qui existent au sein d'un matériau polycristallin.

A l'échelle du nanomètre : A l'intérieur d'un grain, une déformation plastique n'apparaît pas comme uniforme. En effet, au voisinage des joints de grains, des défauts ponctuels, des bandes de glissement, les déformations sont différentes. Ces sources de discontinuités engendrent des champs de contraintes très variables localement. Elles sont appelées contraintes de troisième ordre (σ_{III}).

A l'échelle du grain : Les microdéformations dans un grain sont égales à l'écart quadratique moyen des déformations déterminées à l'échelle précédente. Elles traduisent l'écart du cristal par rapport au cristal parfait. Elles correspondent à des contraintes d'ordre 2 (σ_{II}), homogènes à l'échelle d'un grain.

A l'échelle du polycristal : Les contraintes résiduelles du premier ordre (σ_I), appelées aussi contraintes macroscopique, correspondent à une déformation plastique homogène sur un ensemble de grains. Localement, ces contraintes peuvent être très élevées.

La diffraction des rayons X nous donne accès aux valeurs des contraintes résiduelles macroscopiques (σ_I) mais aussi aux microdéformations (σ_{II}) qui seront étudiées plus précisément ultérieurement.

c-1/ Principe de la mesure

La distance interréticulaire est utilisée comme jauge de déformation. Les plans cristallins soumis à une contrainte voient leur distance interréticulaire varier. La déformation se traduit en fonction de l'angle de diffraction par :

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \left(\frac{\Delta 2\theta}{2} \right)$$

La loi de Hooke appliquée à un solide homogène isotrope relie le tenseur de déformation au tenseur de contrainte selon l'expression suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij} \quad (1)$$

Expression de la déformation dans le cas général :

Considérons un solide homogène isotrope dont on isole un volume sphérique. Sous l'effet d'une déformation élastique homogène, on constate qu'il se déforme en une ellipsoïde. En choisissant les axes de l'ellipsoïde parallèles aux déformations principales (figure II-11), la déformation dans une direction quelconque définie par les angles ϕ et ψ est égale à :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = a_1^2 \varepsilon_1 + a_2^2 \varepsilon_2 + a_3^2 \varepsilon_3 \quad (2)$$

avec

$$\begin{aligned} a_1 &= \sin\psi \cos\phi \\ a_2 &= \sin\psi \sin\phi \\ a_3 &= \cos\psi \end{aligned}$$

Les déformations principales s'expriment en fonction des contraintes principales grâce à la loi de Hooke (1) :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{E} (\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)) \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{E} (\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)) \\ \varepsilon_3 &= \frac{1}{E} (\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)) \end{aligned}$$

En remplaçant ces valeurs dans l'équation (2), il s'ensuit :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} (a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2 + a_3^2 \sigma_3) - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$$

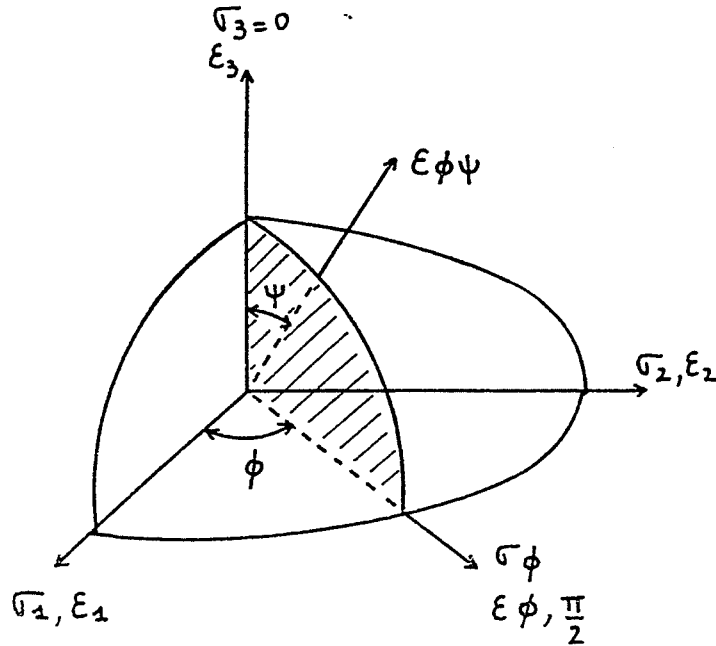


Figure II-11 : Repérage des angles ϕ et ψ .

c-2/ Méthode expérimentale

Dans le cas de l'analyse par diffraction des rayons X, du fait de la faible pénétration des rayons dans la matière, on se place en contrainte plane, avec $\sigma_3=0$. Si de plus, on pose : $\sigma_\phi = \sigma_1 \cos^2 \phi + \sigma_2 \sin^2 \phi$, la relation précédente devient :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\phi \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2)$$

Elle est appelée loi des $\sin^2 \psi$. La méthode expérimentale utilisée pour exploiter cette loi est la méthode d'exposition multiple : la position d'une raie (hkl) est mesurée pour différents angles ψ . La fonction $\varepsilon_{\phi\psi} = f(\sin^2 \psi)$ ainsi déterminée est une droite de pente $m = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\phi$ et d'ordonnée à l'origine $h = -\frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2)$.

La loi des $\sin^2 \psi$ est souvent donnée sous la forme : $\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_\phi \sin^2 \psi + S_1 (\sigma_1 + \sigma_2)$ avec $\frac{1}{2} S_2 = \frac{1+\nu}{E}$ et $S_1 = -\frac{\nu}{E}$.

Si les constantes élastiques du matériau, coefficient de Poisson et module d'Young, sont connues, la contrainte σ_ϕ est alors accessible.

Dans cette configuration, la contrainte ainsi obtenue est la contrainte moyenne selon les directions ϕ .

Toutefois, les constantes élastiques dont on doit tenir compte dans la loi $\sin^2 \psi$ diffèrent des valeurs obtenues par des essais mécaniques. De plus, elles dépendent fortement du choix de la famille des plans diffractants. Il est alors nécessaire de tenir compte de l'anisotropie des propriétés mécaniques du cristallite en introduisant les constantes élastiques radiocristallographiques suivantes :

$$\frac{1}{2} S_2(hkl) = \frac{1+\nu(hkl)}{E(hkl)} \quad \text{et} \quad S_1(hkl) = -\frac{\nu(hkl)}{E(hkl)}$$

Conditions expérimentales utilisées pour les contraintes

- rayonnement Co ou Cr,
- tube scellé (900 W)
- ψ varie de $-57,6^\circ$ à $57,6^\circ$ par pas de $7,2^\circ$,
- ϕ varie de 0° à 360° par pas de $3,6^\circ$

c-3/ Mesures de contraintes appliquées aux dépôts élaborés par PVD

La non linéarité de la loi en $\sin^2\psi$ est souvent constatée dans la littérature pour des dépôts élaborés par PVD [56]. Trois facteurs sont à l'origine de cet écart [57].

* **Gradient de contrainte** dans le dépôt : la profondeur de pénétration τ du rayonnement dans la matière varie avec ψ : $\tau = \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu}$. A chaque inclinaison ψ , la valeur de contrainte

accessible est différente. Ceci se traduit par une courbure de la fonction $\varepsilon_{\phi\psi} = f(\sin^2\psi)$. La courbe B de la figure II-12 présente un cas de courbure de la loi ; la courbe C quant à elle montre un exemple de fonction linéaire.

* **Contrainte de cisaillement** : lorsque des contraintes de cisaillement existent perpendiculairement à la surface du dépôt, la fonction $\varepsilon_{\phi\psi} = f(\sin^2\psi)$ n'est plus linéaire. Elle se sépare en deux branches, l'une pour les inclinaisons ψ positives et l'autre pour les inclinaisons ψ négatives. La courbe A de la figure II-12 illustre ce phénomène.

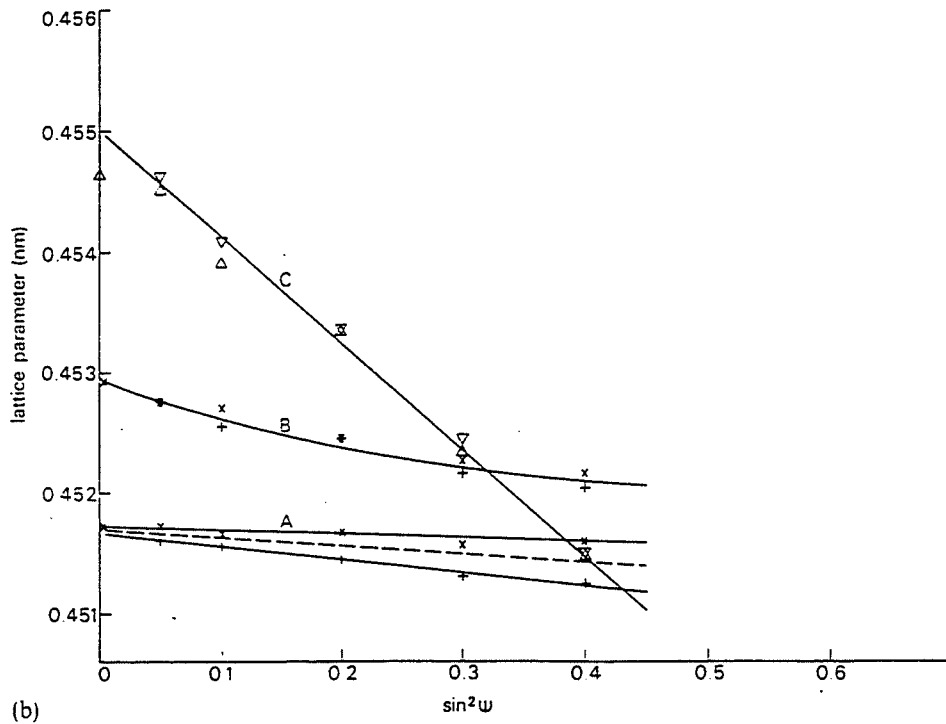


Figure II-12 : Variation du paramètre de maille avec $\sin^2\psi$ pour des dépôts de HfN [57]

* **Anisotropie des constantes élastiques** : pour des matériaux texturés, la fonction $\varepsilon_{\phi\psi} = f(\sin^2\psi)$ présente des oscillations telles que celles apparentes sur la figure II-13. Ces oscillations s'expliquent par l'anisotropie des constantes élastiques radiocristallographiques qui dépendent alors des directions ψ et ϕ . Les constantes dont il faut tenir compte sont notées $R_{ij}(hkl)$. Elles nécessitent la connaissance de la fonction de distribution d'orientation des cristallites ainsi que l'utilisation de modèles de couplage entre les échelles microscopiques et macroscopiques, tels que le modèle de Voigt, Reuss ou de Kröner-Eshelby. Ce dernier modèle est physiquement plus acceptable puisqu'il vérifie les équations aux limites et de compatibilité. François [58] a utilisé ce dernier modèle pour déterminer les contraintes résiduelles sur des fils d'acier.

Dans le cas particulier des dépôts Ti-B-N, nous n'avons pas tenu compte de l'anisotropie des constantes élastiques.

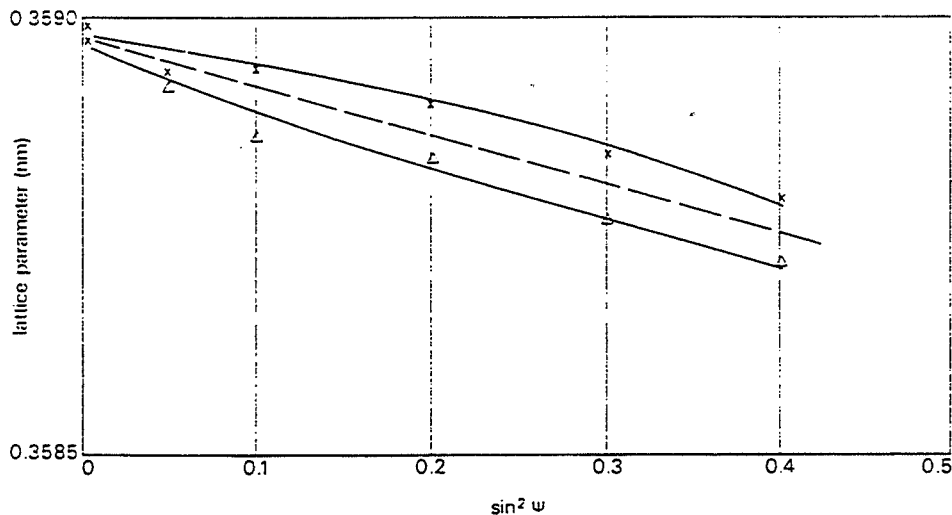


Figure II-13 : Variation du paramètre de maille avec $\sin^2\psi$ d'un acier inoxydable après traitement de surface [57].

d/ Microdéformations et taille des cristallites

Ces informations sont à priori indépendantes. Cependant, elles entraînent toutes les deux un élargissement des raies de diffraction et ne peuvent être étudiées séparément.

Chaque grain peut être divisé en cristallites appelés aussi domaines cohérents de diffraction, légèrement désorientés. Si leur taille est inférieure à 100 nm, il résulte un élargissement des raies de diffraction. La taille des domaine cohérents D est souvent appréciée par la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \cos \theta}$$

β , largeur à mi-hauteur de la raie,
 λ , la longueur d'onde de rayons X,
 θ , l'angle d'incidence de diffraction.

Toutefois, cette équation ne tient pas compte de l'élargissement des raies dû au facteur microdéformations.

Depuis les années 70, trois types de méthode se sont développés qui prennent en compte à la fois l'élargissement dû à la taille des domaines cohérents mais aussi aux microdéformations :

- l'analyse de Fourier sur plusieurs ordres de la même réflexion par la méthode de Warren-Averbach,
- l'analyse de Fourier sur un seul ordre de réflexion,
- la méthode de la largeur intégrale.

Cette dernière méthode est celle exploitée pour cette étude en utilisant une fonction de Voigt pour décrire la forme des raies de diffraction.

Elle est basée sur la décomposition de la raie de diffraction en deux composantes [59] :

- * une fonction de Cauchy : $I(x) = \frac{I_0}{1 + k^2 x^2}$ qui décrit la taille des domaines cohérents,
- * une fonction de Gauss : $I(x) = e^{-k^2 x^2}$ qui décrit les microdéformations

On considère tout d'abord que le profil mesuré h est une convolution de deux fonctions, celle du profil de référence g avec celle du profil recherché f . g est donc la fonction de transfert instrumentale. On suppose d'autre part que ces fonctions f , g et h sont des fonctions de Voigt. On obtient l'égalité suivante :

$$h_C = g_C \cdot f_C \text{ et } h_G = g_G \cdot f_G$$

où C et G correspondent respectivement à la composante de Cauchy et de Gauss. Les largeurs intégrales correspondantes obéissent à l'égalité suivante :

$$\beta_C^f = \beta_C^h - \beta_C^g \text{ et } (\beta_G^f)^2 = (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2$$

A partir du rapport largeur à mi-hauteur sur largeur intégrale, appelé facteur de forme, des fonctions h et g, il est possible d'évaluer la largeur intégrale des composantes gaussienne et cauchienne de la raie de la phase à analyser.

La figure II-14 montre l'évolution des rapports des largeurs intégrales β_C/β et β_G/β en fonction de $2\omega/\beta$. Le facteur de forme évolue entre les valeurs 0,637 (Cauchy pure) et 0,939 (Gauss pure).

La taille des cristallites s'exprime alors par :

$$D = \frac{\lambda}{\beta_C^f \cos \theta}$$

Les microdéformations sont obtenues par :

$$e = \frac{\beta_G^f}{4 \tan \theta}$$

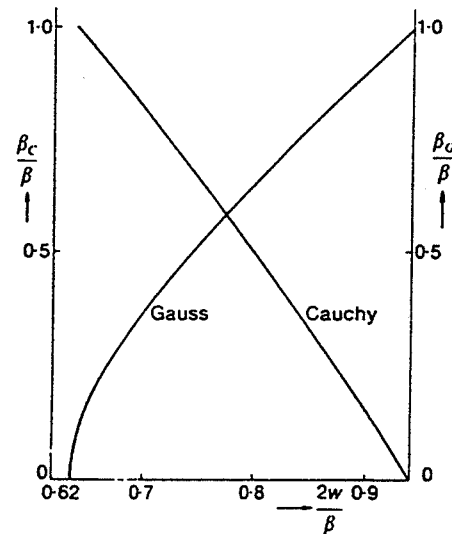


Figure II-14 : Rapport des largeurs intégrales β_C/β et β_G/β en fonction de $2\omega/\beta$.

De nombreuses adaptations de cette méthode existent dans la littérature mais se distinguent par la modélisation de la forme de la ligne de base utilisée et par les différentes corrections et lissages appliqués aux raies expérimentales.

La diffraction des rayons X apporte un grand nombre de renseignements sur la microstructure des dépôts, dont les grandes lignes ont été développées dans ce paragraphe. Pourtant, lorsqu'une phase est amorphe ou nanocristalline avec une taille de grains inférieure à quelques nanomètres, il est difficile de la mettre en évidence par cette méthode d'analyse. C'est pourquoi, en complément, nous avons utilisé la microscopie électronique à transmission haute résolution (METHR).

II-5-2 LA MICROSCOPIQUE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION HAUTE RESOLUTION

Les analyses sont effectuées sur un microscope Philips CM 200 Super Twin, dont la résolution "point par point" est de 2.4 Å. Deux configurations d'utilisation sont possibles:

- **configuration classique** : un seul faisceau électronique est utilisé pour former l'image. Il peut être le *faisceau transmis*, à l'origine d'une image en *champ clair*; il peut être un *faisceau diffracté* formant ainsi une image en *champ sombre*.

- **configuration haute résolution** : il s'agit de profiter de l'interférence entre le faisceau transmis et le(s) faisceau(x) diffracté(s). L'interférence du faisceau transmis avec un seul faisceau diffracté permet l'observation des plans atomiques étant à l'origine du faisceau diffracté considéré. L'interférence avec plusieurs faisceaux diffractés conduit à la formation de l'image des directions cristallographiques communes aux plans diffractants. Les colonnes atomiques sont alors observables.

La préparation des lames minces est une étape importante pour l'observation au MET. Les lames sont observées à partir des échantillons déjà analysés en diffraction des rayons X, de manière à ne modifier aucun paramètre microstructural. Le substrat reste l'acier XC38.

La première étape consiste en la préparation de lame mince de 200 μm d'épaisseur découpée à l'aide d'un scie à fil diamanté, dont une surface correspond au dépôt Ti-B-N. La lame est ensuite polie mécaniquement jusqu'à obtenir une lame d'épaisseur inférieure à 100 μm .

L'amincissement final est atteint par amincissement ionique en suivant la procédure suivante :

- 15 heures d'abrasion à 30° d'inclinaison avec un seul canon ionique côté substrat,
- 2 heures d'abrasion à 20° d'inclinaison avec un seul canon ionique côté substrat
- 2 heures d'abrasion à 10° d'inclinaison avec deux canons, l'un côté substrat, l'autre côté dépôt.

Les conditions d'abrasion sont douces et ne conduisent pas à une modification de la microstructure.

De nombreuses zones sont observables, ce qui permet de vérifier l'homogénéité des résultats et ainsi de les généraliser à tout l'échantillon.

II-6 CARACTERISATION DES PROPRIETES MECANQUES

Les différents tests auxquels sont soumis les couches, ont pour but de mesurer les caractéristiques suivantes :

- Dureté
- Adhérence
- Ténacité
- Résistance à l'usure abrasive.

II-6-1 DURETE

En raison de la faible épaisseur des dépôts et de manière à s'affranchir de la réponse du substrat, la dureté est mesurée par microindentation Vickers. La charge appliquée est très faible, 25 g. L'épaisseur de la couche est supérieure à 1,5 fois le diamètre de l'empreinte. L'influence du substrat peut être négligée [60].

Les empreintes sont lues soit sous microscope optique, soit sous microscope électronique à balayage.

La dureté est reliée à la charge appliquée par l'équation : $H_v = \frac{0,189.F}{d^2}$ avec d le diamètre de l'empreinte en m et F en Newton. L'épaisseur des dépôts est identique pour toutes les couches; la charge appliquée et le temps de charge (15 s) sont fixés pour tous nos échantillons.

Des mesures de microindentations instrumentées sont effectuées sur certains des dépôts de façon à quantifier leur dureté mais aussi leur module d'Young. Le déplacement de la surface indentée par la pointe diamant est enregistrée à la charge mais aussi à la décharge. La figure II-15 présente une courbe typique [61]. Les profondeurs plastique (h_p) et finale (h_f) sont représentées schématiquement figure II-16.

La pente de la courbe à la décharge est reliée au module d'Young du matériau par l'équation suivante :

$$\frac{dP}{dh} = 2h_p \left(\frac{24.5}{\pi} \right)^{1/2} E_r \quad \text{avec} \quad \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_0^2}{E_0}$$

E et ν sont les constantes élastiques de l'échantillon et E_0 et ν_0 , celles de l'indenteur

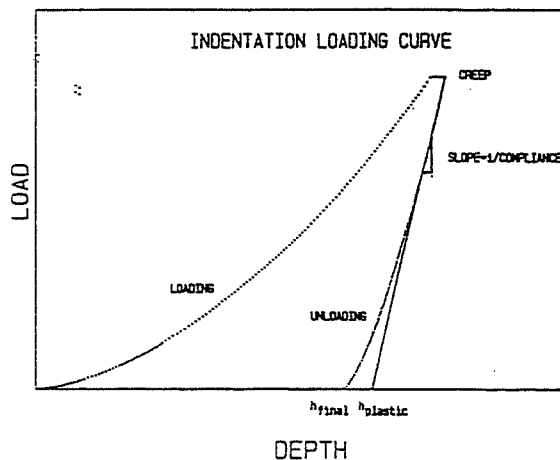


Figure II-15 : Courbe typique de charge-déplacement [61].

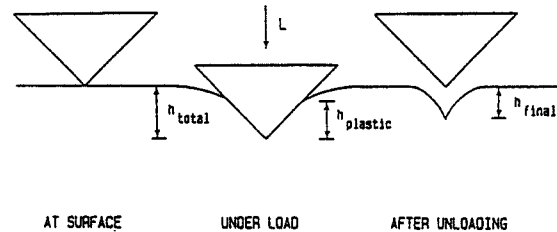


Figure II-16 : Représentation schématique des profondeurs d'indentation [61].

II-6-2 ADHERENCE

II-6-2-1 Définition

Avant de développer la technique utilisée pour caractériser l'adhérence, le test à la rayure ou scratch-test, il est nécessaire de définir la notion d'adhérence, distincte de celle de l'adhésion.

Soient deux corps A et B. L'adhésion est définie par la diminution de l'énergie libre du système A+B lorsque A et B se lient à la surface S. Elle est notée $\omega.S$ où ω est l'énergie d'adhésion de Dupré définie par :

$$\omega_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

γ_A étant l'énergie libre de la surface de A,

γ_B , l'énergie libre de la surface de B,

γ_{AB} l'énergie de l'interface AB.

La force d'adhésion F_{AB} suit l'égalité suivante : $\omega_{AB} = \int F_{AB}(x)dx$

L'adhérence caractérise la force nécessaire pour séparer deux matériaux A et B. Elle dépend de la force d'adhésion mais aussi de la géométrie du contact A-B, de la ductilité des matériaux, du type de sollicitation... [62].

Il existe de nombreuses méthodes permettant de qualifier l'adhérence, telles que les tests d'arrachement, les tests d'indentation...[63, 64]. Cependant, l'essai de la rayure est le test le plus fréquemment utilisé, notamment dans la caractérisation de l'adhérence des couches dures sur substrat en acier.

II-6-2-2 Principe de l'essai

Cet essai consiste à déformer la surface du substrat revêtu en la rayant à l'aide d'une pointe diamant de rayon de courbure 200 μm , sur laquelle est appliquée une charge L. La charge augmente linéairement avec le déplacement de la pointe sur la surface. La charge critique L_c est la charge à partir de laquelle les premières pertes d'adhérence sont constatées. Elle est déterminée par l'observation au microscope optique du faciès de la rayure. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil Revetest de la société CSEM.

On parle de rupture cohésive si la rupture se produit dans la couche. La rupture est dite adhésive lorsqu'elle a lieu à l'interface couche-substrat. Le revêtement est adhérent si le mode de rupture est cohésif et l'adhérence est d'autant plus élevée que la charge critique est forte.

De nombreux auteurs se sont penchés sur la modélisation des résultats du scratch-test. Laugier [65] suppose que l'énergie de rupture de l'interface est fournie par la diminution de l'énergie élastique du dépôt. Il considère négligeable tout phénomène de déformation plastique.

En égalisant l'énergie élastique stockée dans le revêtement sur la surface A et l'énergie de rupture de l'interface A, on obtient l'égalité suivante :

$$G_c = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2 h}{E}$$

avec h , l'épaisseur du dépôt,
 G_c , l'énergie de rupture,
 σ , contrainte interne,
 E , module d'Young de la couche.

Cette équation exprime que le pelage du film se produit dès que la contrainte interne atteint une valeur critique. Cette approche a été approfondie par Burnett et Rickerby [66] pour qui la perte d'adhérence est la somme de trois contributions représentées figure II-17 [64].

- contraintes engendrées par l'indentation (déformation élastique/plastique),
- contraintes internes de la couche,
- contraintes engendrées par la force de frottement tangentielle due au déplacement de l'indenteur.

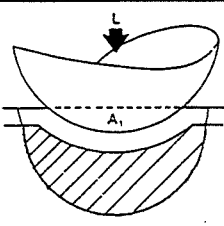
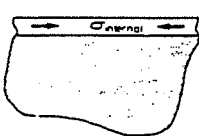
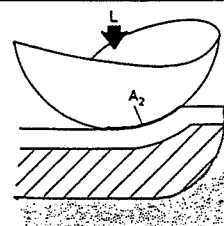
(a) INDENTATION	(b) INTERNAL STRESS	(c) FRICTION (Adhesion)
		
(i) Ploughing $F_p = A_1 P$	(ii) Internal Stress $F_s = l(\sigma_{internal})$	(iii) Adhesion $F_a = A_2 \tau$

Figure II-17 : Schématisation des contributions à la perte d'adhérence d'après Rickerby [64]

II-6-2-3 Modes de rupture [66]

Divers modes de rupture apparaissent lors d'un test à la rayure, schématisé figure II-18. Le premier mode (a) correspond à un délaminage total de la couche à l'avant du diamant. Un flambage de la couche peut apparaître en tête de l'indenteur, entraînant un délaminage partiel du dépôt (b). Ces deux modes sont représentatifs d'une rupture adhésive.

De faibles arrachements proches de l'indenteur peuvent se glisser sous la pointe et se retrouver enfoncés dans le fond de la trace. Des fissures se propagent alors latéralement ayant pour conséquences l'écaillage de la couche (c). Les modes (d) et (e) représentent des fissurations frontale et arrière qui résultent de la déformation de la couche et de la surface du substrat. Ces trois derniers modes sont caractéristiques d'un revêtement adhérent.

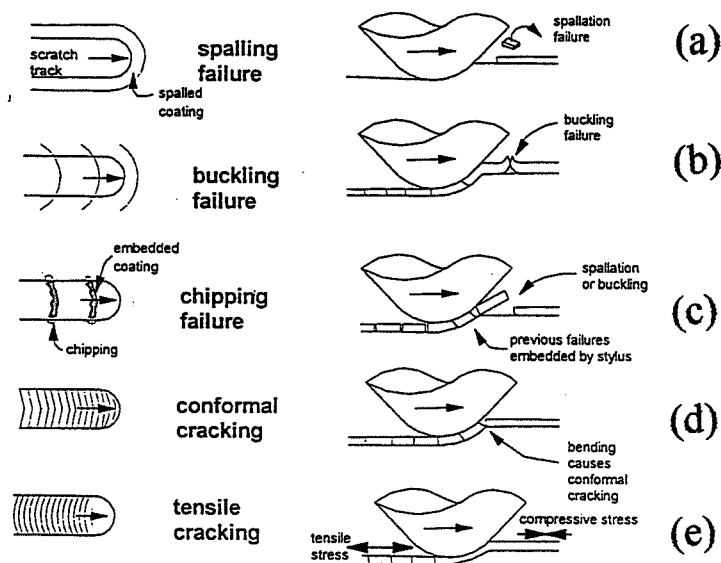


Figure II-18 : Modes de rupture décrits par Burnett et Rickerby [66]

II-6-2-4 Facteurs influençant la valeur de L_c

La charge critique mesurée par scratch-test varie en fonction de nombreux paramètres, que l'on peut séparer en deux catégories, selon qu'ils soient intrinsèques ou extrinsèques au test. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II-3 ci-dessous :

Paramètres intrinsèques	Influence d'une augmentation de ces paramètres sur Lc
- vitesse de chargement	-augmente
- vitesse de déplacement	- diminue
- rayon indenteur	- augmente
Paramètres extrinsèques	Influence d'une augmentation de ces paramètres sur Lc
- dureté substrat	- augmente
- dureté couche	- diminue
- contraintes internes	- diminue
- épaisseur	- augmente
- frottement film/indenteur	- diminue

II-6-3 TENACITE

II-6-3-1 Définition

A température ambiante et soumis à une contrainte, les matériaux céramiques ne présentent qu'une très faible déformation plastique. Les systèmes de glissements n'étant pas activables à cette température, ils présentent une rupture fragile.

La fragilité des céramiques est quantifiable par des mesures de ténacité. Cette notion découle de la mécanique de la rupture :

Soit G l'énergie libérée par relaxation des contraintes par unité de surface de fissure formée. G s'écrit :

$$G = \frac{\sigma^2 \pi \ell}{E} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} \ell \text{ longueur de fissure} \\ \sigma \text{ contrainte appliquée.} \end{array}$$

Pour que la fissure puisse progresser, G doit atteindre une valeur G_c . G_c est l'énergie de rupture et est égale à :

$$G_c = 2\gamma + \gamma_p$$

où γ est l'énergie libre de surface pour les nouvelles surfaces créées et γ_p est l'énergie de déformation plastique. Ce dernier terme est négligé pour les matériaux céramiques.

La contrainte appliquée doit dépasser une contrainte critique σ_c pour que la fissure se propage,

avec $\sigma_c = \sqrt{\frac{EG_c}{\pi \ell}}$.

$K = \sigma\sqrt{\pi\ell}$ est appelé facteur d'intensité de contrainte. La rupture intervient pour $K_c = \sigma_c\sqrt{\pi\ell} = \sqrt{EG_c}$. K_c est appelé ténacité du matériau.

II-6-3-2 Mesures de ténacité pour céramiques massives

La ténacité est mesurée par indentation Vickers, avec des charges très supérieures à celles utilisées pour des mesures de dureté. Sous l'effet de l'indenteur, plusieurs événements peuvent se produire illustrés par la figure II-19 [67].

A des charges faibles une zone de déformation plastique apparaît sous l'indenteur (a).

A partir d'une charge critique, une fissure s'amorce sous le point de contact, là où la concentration de contrainte est maximale (b). Cette fissure est appelée fissure médiane.

Pour un indenteur type Vickers, la fissure se développe sous formes de deux demi-cercles perpendiculaire l'un de l'autre (c).

A la décharge, la fissure débouche en surface dans le prolongement des diagonales de l'empreinte. Les fissures sont appelées radiales(d).

Pour des matériaux très tenaces tels que WC-Co ou de rugosité très élevée, des fissures radiales superficielles peuvent se créer (e).

De même, d'autres séries de fissures peuvent apparaître, appelées fissures latérales. Elles s'amorcent au niveau de la zone plastique et se propagent dans un plan parallèle à la surface (f).

Si la force appliquée est trop élevée, les fissures latérales débouchent en surface et entraînent un écaillage du matériau (g).

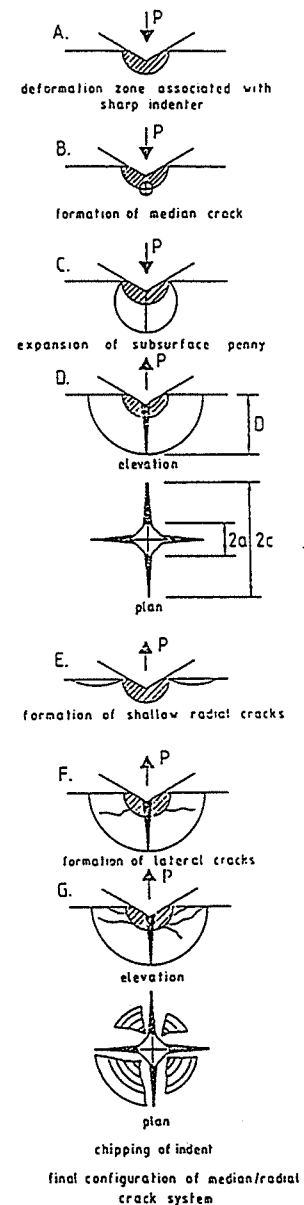


Figure II-19 : Formation de plusieurs séries de fissures lors d'une indentation Vickers [67]

La ténacité est reliée à la longueur des fissures radiales selon les relations suivantes :

$$K_c = 0,016 \left[\frac{E}{H} \right]^{\frac{1}{2}} P c^{-\frac{3}{2}} \text{ proposée par Antis [68]}$$

$$K_c = 0,016 \left[\frac{E}{H} \right]^{0,4} H \sqrt{a} \left[\frac{a}{c} \right]^{\frac{3}{2}} \text{ proposée par Evans et Charles [69]}$$

avec

P, la charge appliquée

c, longueur de la fissure latérale

a, diagonale de l'empreinte Vickers.

Les hypothèses concernant l'application de ces deux modèles sont les suivantes :

- fissures latérales bien développées $c > 2a$,
- matériau non contraint,
- matériau homogène et faible taille de grains.

II-6-3-3 Mesures de ténacité appliquées aux revêtements céramiques

La technique d'indentation Vickers pour déterminer la ténacité a été appliquée par Ostojic et McPherson [70] sur des dépôts élaborés par projection plasma. Les indentations sont effectuées sur une coupe transverse polie de la couche. Les auteurs ont optimisé l'épaisseur du dépôt à 0,4-0,5 mm dans le cadre de cette application. Cependant, de par la présence de porosité et de fortes contraintes internes, les auteurs considèrent la méthode non appropriée pour déterminer des valeurs exactes de ténacité.

Yi Jun Liu et al [6] ont eux aussi effectué des mesures de ténacité par indentation sur des couches composites AlN/TiN élaborées par CVD. Cependant, peu de détails quant à la procédure expérimentale utilisée sont développés. Par ailleurs, l'épaisseur des dépôts n'est pas mentionnée.

En raison de la faible épaisseur des dépôts Ti-B-N (10 μ m), leur ténacité ne semble pas quantifiable. Toutefois, à partir des empreintes d'indentation ainsi que des écailles de la couche lors des essais de scratch-test, on tente de qualifier l'évolution de la fragilité des dépôts.

II-6-4 RESISTANCE A L'USURE ABRASIVE

Les revêtements Ti-B-N étant destinés à l'usinage de matériaux abrasifs tels les composites, les alliages Cu, etc., il est nécessaire de tester ces matériaux dans leurs conditions d'utilisation au moyen d'essais d'usinage à l'aide d'outils de coupe revêtus de Ti-B-N. Cependant, de par le coût de ces essais, il n'a pas été possible de les effectuer dans le cadre de

cette étude. Seuls des tests d'abrasion sont mis en place pour étudier l'usure abrasive. L'usure par adhésion, qui se peut se produire lors de l'usinage, n'est donc pas prise en considération dans ce travail.

II-6-4-1 Principe de l'essai

La résistance à l'usure abrasive est déterminée à l'aide d'un test bague/plan développé par HEF. Le dispositif expérimental est schématisé figure II-20.

La bague est en résine époxy imprégnée de particules de silice de granulométrie inférieure à $315\text{ }\mu\text{m}$. L'échantillon revêtu du dépôt à tester est plaqué contre cette bague. La charge normale appliquée est maintenue constante tout au long de l'essai. Le test a lieu dans l'eau, utilisé comme fluide caloporteur.

Les paramètres d'essais sont identiques pour toutes les couches testées :

- vitesse de rotation de la bague : 300 tr.min^{-1}
- charge : 5 daN
- durée de l'essai : 300 s ou 600 s .

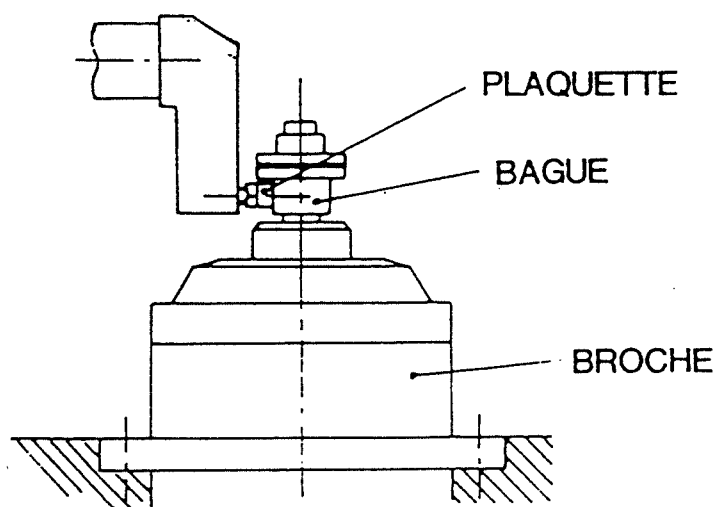


Figure II-20 : Tribomètre bague/plan pour essais d'usure abrasive.

La profondeur abrasée est mesurée à l'aide d'un profilomètre.

II-6-4-2 Evaluation de la pression Hertzienne

La charge appliquée est choisie de façon à se rapprocher de la configuration d'usinage. Les pressions au niveau du contact sont calculées à partir de la théorie de Hertz [71]. On

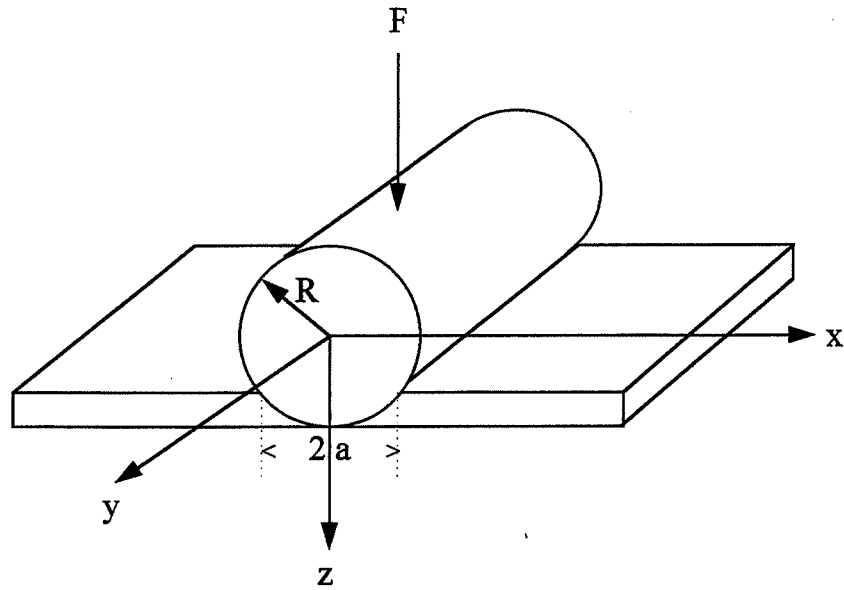


Figure II-21 : Schéma du contact cylindre plan

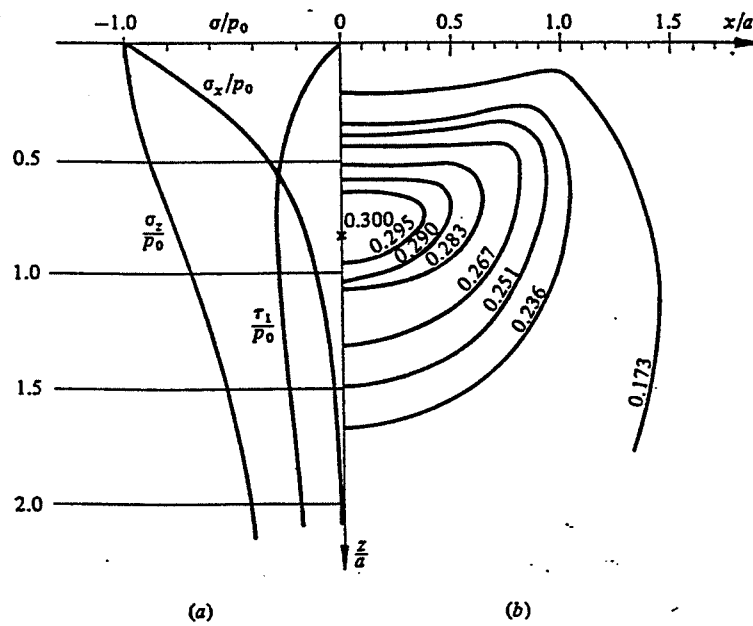


Figure II- 22 : Contraintes principales de compression et de cisaillement en fonction de la profondeur pour un contact cylindre-plan [71].

se place dans le modèle de contact de deux cylindres dont l'un a un rayon de courbure infini. Le schéma du contact cylindre-plan est présenté figure II-21.

La demi-largeur a de l'aire de contact est donnée par l'équation :

$$a = 2\sqrt{\frac{FR}{\pi E^*}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}$$

avec F , la force normale,
 R , le rayon de la bague,
 E_1 et ν_1 les constantes élastiques du matériau 1,
 E_2 et ν_2 les constantes élastiques du matériau 2.

Les contraintes principales de compression et de cisaillement sont présentées en figure II-22a en fonction de la profondeur sous le contact. La figure II-22b montre les isocontraintes de la contrainte de cisaillement. On remarque que la contrainte maximale de compression est obtenue au centre du contact et s'exprime par $P_0 = \frac{2F}{\pi a}$.

La contrainte de cisaillement maximale est obtenue sous la surface de contact à une profondeur égale à $0,78a$ où elle atteint la valeur $\tau_{\max} = 0,3 P_0$

Application numérique pour le test tribologique d'HEF:

$$P_0 = 90 \text{ MPa}$$

$$\tau_{\max} = 27 \text{ MPa}$$

Le substrat ne subit donc aucune déformation plastique, la limite d'élasticité de XC38 étant de 330 MPa.

Toutefois, l'introduction d'une composante de rotation modifie la répartition des contraintes calculées par Hertz. Cependant, en raison des faibles contraintes P_0 et $\tau_{\max}$, on considère que la déformation plastique est nulle. Seule l'abrasion est responsable de l'usure des dépôts lors du test.

La force tangentielle est enregistrée tout au long de l'essai. Ainsi, il est possible de recueillir une autre information, la valeur du coefficient de frottement f , qui est défini comme le rapport de la force tangentielle sur la force normale. Des essais pion/disque viennent compléter le comportement tribologique des dépôts Ti-B-N.

II-7 CARACTERISATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES

Des mesures de résistances électriques sont effectuées par la méthode 4 pointes sur les dépôts de $0,25\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur élaborés sur substrat en verre. La résistivité est obtenue en multipliant la résistance par l'épaisseur des dépôts.

CHAPITRE III
EXPLORATION DU DIAGRAMME TERNAIRE
TI-B-N

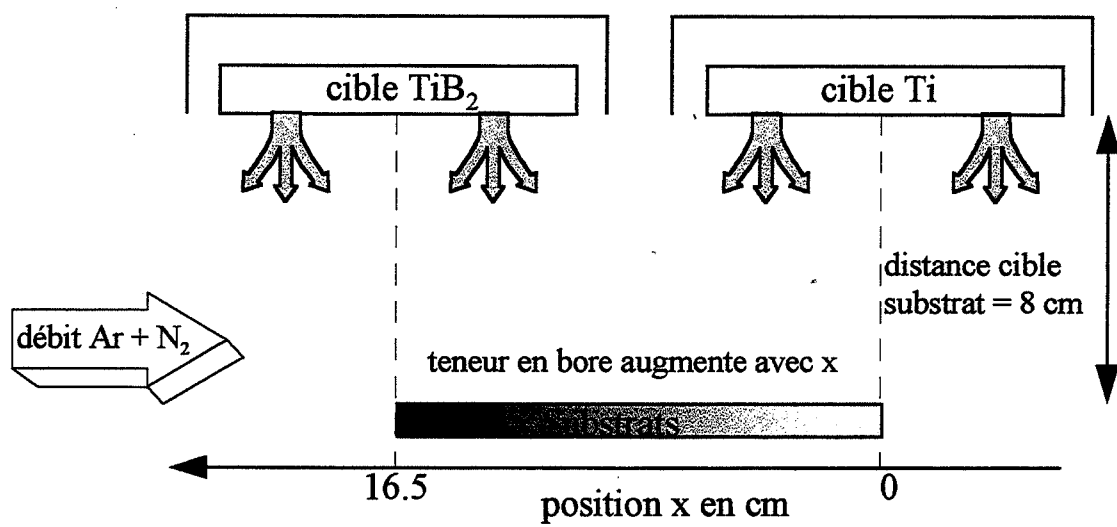


Figure III-1 : Configuration de copulvérisation

INTRODUCTION

D'après l'étude bibliographique, le système ternaire Ti-B-N paraît être approprié pour des applications en revêtement d'outils de coupe.

Afin de balayer un large domaine de composition du diagramme Ti-B-N, les dépôts sont tout d'abord élaborés par copulvérisation de deux cibles, l'une en diborure de titane et l'autre en titane. Le dispositif expérimental est détaillé en première partie.

La seconde partie présente les composition chimiques des dépôts élaborés et leur position dans le diagramme du système ternaire Ti-B-N.

L'évolution des propriétés microstructurales et macroscopiques en fonction de la composition est développée respectivement en partie 3 et 4.

Ce chapitre a pour objectif d'établir la zone de composition pour laquelle les couches ont des propriétés optimales, toujours dans l'optique d'application comme revêtement d'outils de coupe.

III-1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

III-1-1 COPULVERISATION

L'objectif de cette étude étant de balayer le diagramme ternaire Ti-B-N en composition, l'idée développée par C. Héau d'HEF est d'utiliser la copulvérisation de façon non conventionnelle. En effet, la copulvérisation est habituellement utilisée pour élaborer des couches à gradient ou des multicouches en alternant la pulvérisation des cathodes.

Deux cibles sont simultanément pulvérisées, l'une de TiB_2 et l'autre de Ti. Les substrats sont placés en vis à vis de ces cathodes. La figure III-1 représente la configuration de copulvérisation. Le porte-substrat est orienté selon l'axe (Ox), parallèles à l'axe passant par le centre des cathodes. Ainsi, les dépôts sont soumis à un gradient de composition en bore, selon leur position x sur l'axe (Ox).

Face à la cathode Ti (x proche de 0), les dépôts sont faiblement dopés en bore ; face à la cathode de TiB_2 , la teneur en bore des couches est élevée (x tendant vers 16,5 cm).

A partir d'une seule manipulation de pulvérisation, il est possible d'obtenir déjà un large éventail de composition. Si de plus, la pulvérisation est réactive, l'évolution du débit d'azote introduit dans l'enceinte (et donc de la pression partielle d'azote) a pour effet de modifier la teneur en azote des dépôts.

Tout au long de ce travail, le débit sera exprimé en sccm (standard cubic centimeter per minute) bien que ce ne soit pas l'unité S.I. du débit, pour des raisons de clarté et de simplicité dans les représentations graphiques des résultats.

La composition chimique de couches élaborées par copulvérisation varie en fonction :

- *de la position du substrat sur le porte-échantillon,*
- *du débit d'azote.*

III-1-2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les dépôts sont réalisés sur plaquettes polies en acier XC38. La rugosité est très faible et fixée à $R_a = 0.01 \mu\text{m}$). Les plaquettes ont pour dimension : $18 \times 30 \times 6 \text{ mm}^3$.

Chaque chargement d'enceinte comprend 5 plaquettes dont l'axe longitudinal est parallèle à l'axe (Ox).

Les substrats sont nettoyés selon le même procédé :

- acétate d'éthyle dans un champ ultrasonore,
- produits B1 et B2 commercialisés par Balzers de composition inconnue.

III-1-3 PARAMETRES D'ELABORATION

III-1-3-1 Détermination de la puissance cathodique

Afin de comparer les échantillons élaborés par copulvérisation, il est nécessaire d'obtenir une même épaisseur de dépôts pour toutes les couches. Ainsi, l'influence du substrat lors de la caractérisation des propriétés des composés Ti-B-N est identique pour tous les échantillons.

La loi d'émission de vapeur étant en $\cos^n(\theta)$, l'épaisseur maximale déposée se situe face aux centres des cathodes. On considère que pour obtenir une épaisseur uniforme selon x , il suffit d'établir une vitesse de dépôt constante pour les deux cibles.

Pour cela, la puissance appliquée à la cible TiB_2 est constante et égale à 750 W. La puissance appliquée à la cible de titane est ajustée pour chaque débit d'azote. Elle est déterminée graphiquement en reportant les vitesses de dépôt de Ti et de TiB_2 en fonction de la puissance appliquée à la cible de titane.

La figure III-2 illustre la détermination de la puissance de la cathode en titane pour un débit de 2,5 sccm d'azote. Pour chaque débit d'azote utilisé en copulvérisation, cette détermination de la puissance de la cible de titane est renouvelée.

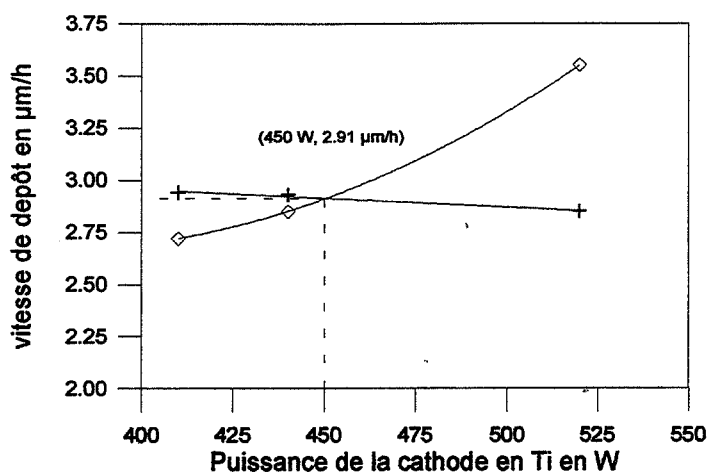


Figure III-2 : Détermination de la puissance cathodique de la cible en Ti pour un débit d'azote de 2,5 sccm

III-1-3-2 Conditions de pulvérisation

* Une fois les substrats placés dans l'enceinte sous vide, la température du substrat est établie à 450°C dans le but de dégazer les parois de l'enceinte.

* Les échantillons sont ensuite soumis à une attaque ionique de 21 min. sous les conditions suivantes :

- $P_{\text{Ar}} = 5 \text{ Pa}$
- Potentiel = -1500 V

* Les paramètres de pulvérisation utilisés sont les suivants :

- $P_{\text{Ar}} = 0.2 \text{ Pa}$
- Débit d'argon = 15 sccm
- Puissance cathodique de la cible de $\text{TiB}_2 = 750 \text{ W}$
- Débit d'azote introduit 0, 1.2, 2.5, 5.0 et 7.5 sccm.

COMPOSITION CHIMIQUE DES DEPOTS ELABORES EN COPULVERISATION

Débit d'azote : 1,2 sccm

Position en cm	% at. B	% at. N	% at. Ti
1	13.4	10.9	75.7
2	14.6	11.0	74.4
4	23.3	9.0	67.7
5	27.2	8.1	64.7
7	38.8	4.9	56.3
8	42.5	4.2	53.3
10	53.1	1.7	45.2
11	55.3	1.7	43
13	60.9	1.8	37.3
14	62.0	1.8	36.2

Débit d'azote : 2,5 sccm

Position en cm	% at. B	% at. N	% at. Ti
1	1.8	39.1	59.1
2	2.5	37.6	59.9
4	8.4	32.3	59.3
5	12.8	29.1	58.1
7	20.1	26.1	53.8
8	25.4	22.8	51.8
10	33.4	24.1	42.5
11	37.5	21.8	40.7
13	43.5	21.1	35.4
14	44.5	21.9	33.6

Débit d'azote : 5,0 sccm

Position en cm	% at. B	% at. N	% at. Ti
1	0	50.3	49.7
2	0.6	48.7	50.7
4	4.9	47.2	47.9
5	6.6	45.3	48.1
7	11.7	43.9	44.4
8	15.5	40.3	44.2
10	24.3	38.0	37.7
11	27.5	36.8	35.7
13	34.2	33.7	32.1
14	36.7	31.6	31.7

Débit d'azote : 7,5 sccm

Position en cm	% at. B	% at. N	% at. Ti
1	4.2	47.3	48.5
2	5.4	47.9	46.7
4	10.3	44.8	44.9
5	11.8	47.5	40.7
7	17.4	46.6	36.0
8	20.4	45.9	33.7
11	31.7	41.5	26.8
13	35.7	39.8	24.5
14	37.7	38.3	24.0

Sans azote

Position en cm	% at. B	% at. Ti
1	13	87
2	14	86
5	29	71
7	39	61
8	45	55
13	61	39
14	62	38

- Puissance cathodique de la cible de titane : 340, 380, 440, 650 et 830 W pour les débits d'azote respectifs.
- Potentiel bias=-100V
- Température du substrat pendant dépôt : $T_s=220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ces conditions de préparation et de pulvérisation sont observées pour tous les dépôts élaborés en copulvérisation.

III-2 EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

III-2-1 DOMAINE EXPLOITE

Les compositions chimiques des différents dépôts mesurées par SDL sont rassemblées dans les tableaux ci-contre. L'incertitude sur la mesure de la composition est estimée à 5 %.

Toutes les couches sont homogènes en épaisseur. Figure III-3 présente un spectre SDL typique des dépôts Ti-B-N.

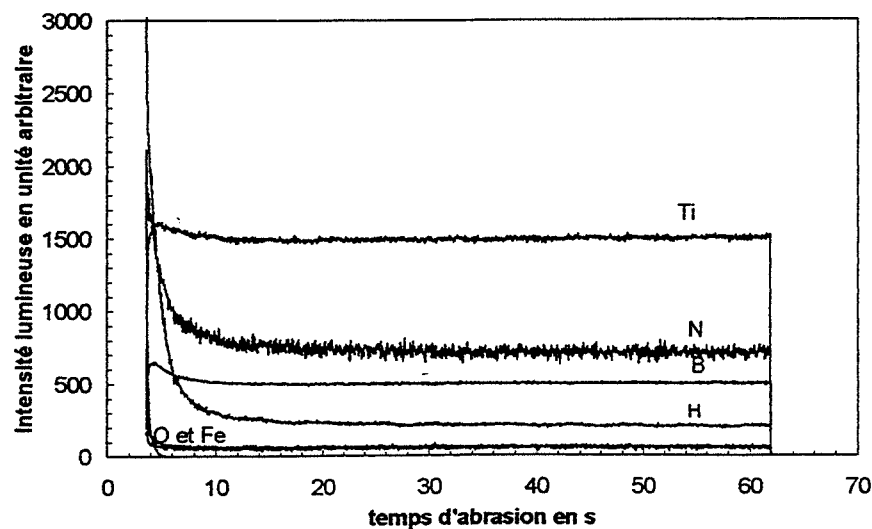


Figure III-3 : Spectre de SDL du dépôt Ti-B-N élaboré à 7.5 sccm d'azote à la position $x=5\text{ cm}$

Quel que soit le débit d'azote, l'augmentation de la teneur en bore dans les couches avec x croissant est toujours vérifiée. De même, l'azote incorporé dans les dépôts augmente avec le débit d'azote croissant.

La figure III-4 montre la zone de composition chimique exploitée au sein du système ternaire Ti-B-N. La région ainsi étudiée correspond tout à fait au domaine de dureté élevée synthétisé par Gissler et présenté figure I-11 chapitre I partie 2.

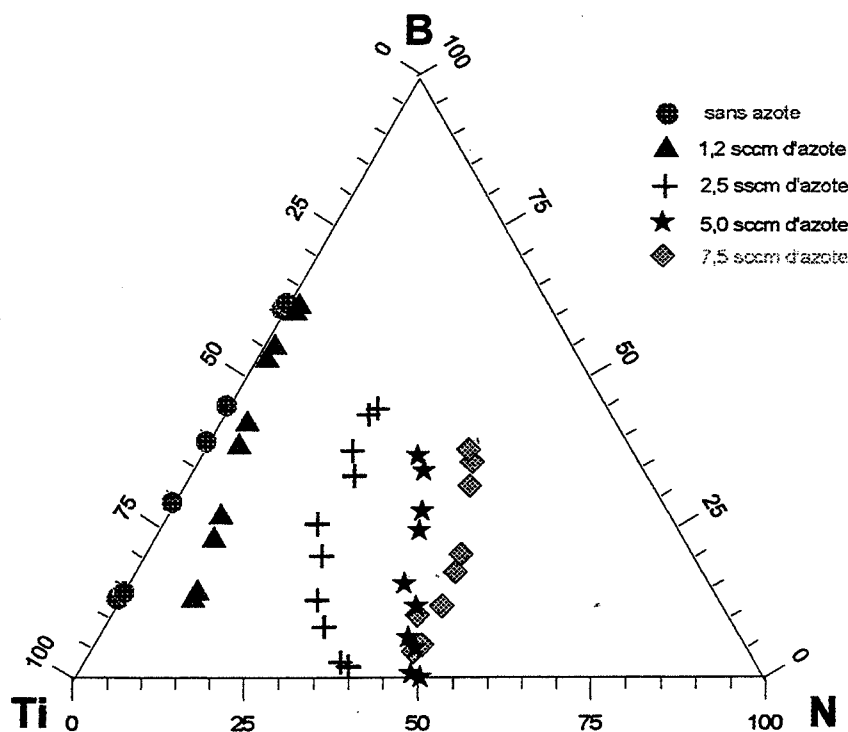


Figure III-4 : Zone exploitée par copulvérisation dans le diagramme ternaire Ti-B-N.

III-2-2 EVOLUTION DES RAPPORTS B/Ti ET N/Ti

L'évolution des rapports B/Ti et N/Ti en fonction du débit d'azote et de la position x est représentée respectivement figures III-5 et III-6.

* Rapport B/Ti

Le rapport B/Ti augmente logiquement en fonction de x puisqu'on se rapproche de la cible TiB_2 pour laquelle le rapport B/Ti est égal à 2. Face à la cible de titane, le rapport B/Ti est proche de 0 : seuls peu d'atomes de la cible TiB_2 atteignent les substrats placés aux faibles x , avec une incidence rasante ou par phénomène de rétrodiffusion.

L'évolution du rapport B/Ti est identique quel que soit le débit d'azote utilisé. Cependant, les valeurs numériques ne sont pas constantes. Lorsque peu d'azote est introduit dans l'enceinte (1.2 sccm), on retrouve le rapport atomique des dépôts élaborés sans azote; Puis, à des débits d'azotes plus élevés (2.5 et 5.0 sccm), le rapport B/Ti diminue pour une

position donnée, alors qu'à 7.5 sccm d'azote, le rapport B/Ti est supérieur à celui déterminé pour 2.5 sccm.

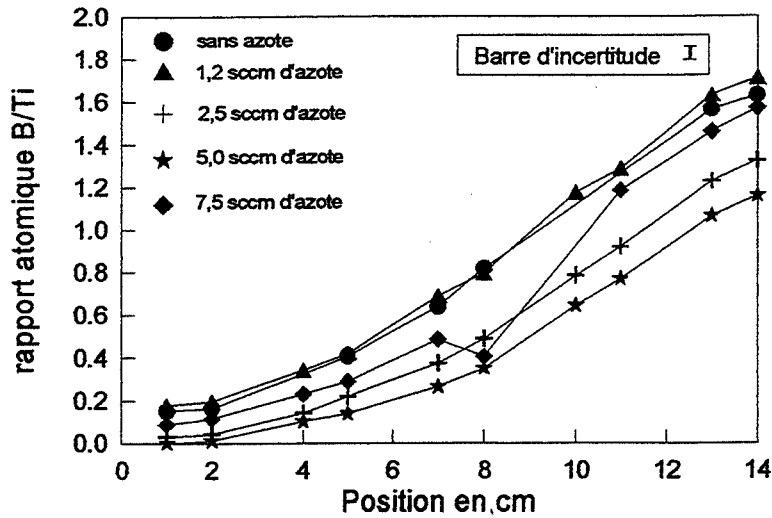


Figure III-5 : Evolution du rapport atomique B/Ti en fonction de la position x et du débit d'azote.

Notons la présence d'un point aberrant à 8 cm pour 7.5 sccm d'azote. Or, pour cette position et ce débit, l'analyse SDL est perturbée par la présence d'une rayure de scratch-test, qui peut modifier légèrement les conditions de décharge. Cette mesure n'a pas pu être doublée.

Plusieurs hypothèses peuvent être soulevées quant à l'origine de l'évolution plutôt inattendue du rapport B/Ti. En effet, d'une série de dépôt à l'autre, quelques paramètres d'élaboration varient, tels que la pression partielle d'azote et la puissance appliquée à la cible de Ti qui croissent avec le débit d'azote. La nature du plasma ainsi que l'énergie des particules et leur trajectoire évoluent avec le débit d'azote influençant ainsi fortement l'incorporation du bore dans les dépôts.

* Rapport N/Ti

Le rapport N/Ti croît pour une position donnée avec le débit d'azote. La pression partielle d'azote augmentant avec le débit, plus d'atomes d'azote sont susceptibles de s'incorporer dans les dépôts.

Le rapport N/Ti n'évolue peu ou pas du tout en fonction de la position sur l'axe (Ox) pour les débits 1.2, 2.5 et 5.0 sccm d'azote. En revanche, il croît avec x pour les revêtements élaborés à 7.5 sccm d'azote.

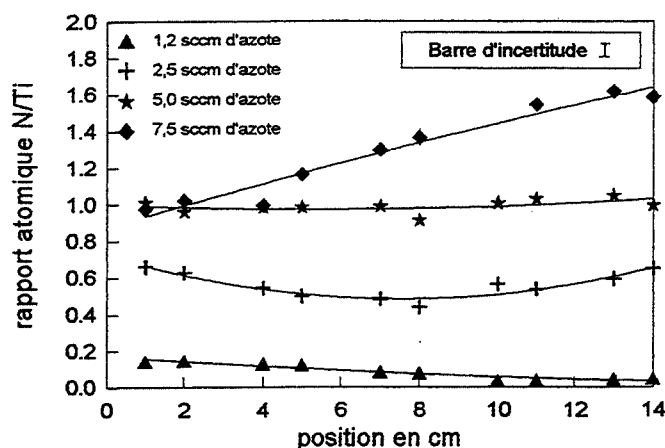


Figure III-6 : Evolution du rapport atomique N/Ti en fonction de la position x et du débit d'azote.

Le rapport N/Ti n'a aucune raison d'être constant en fonction de la position pour un débit d'azote donné. En effet, de part la présence des deux cathodes, l'apport atomique de titane aux couches varie en fonction de la position. La figure III-7 montre l'évolution du nombre d'atomes de titane par cm^2 incorporé dans les dépôts en fonction de la position pour la série élaborée sans azote.

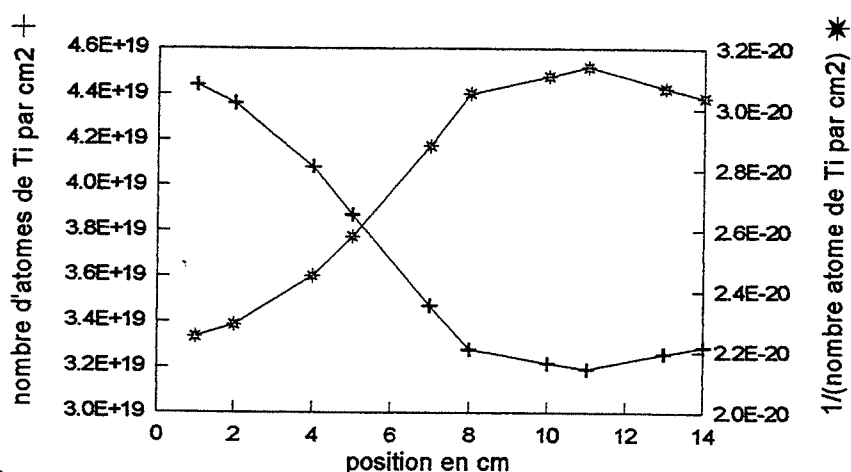


Figure III-7 : Evolution du nombre d'atomes de titane par cm^2 en fonction de la position x .

Cette quantité est mesurée en additionnant la contribution des deux cathodes pulvérisées indépendamment l'une de l'autre. Seul le rapport N/Ti du débit 7.5 sccm d'azote semble suivre l'évolution de l'inverse du nombre d'atomes de titane en fonction de la position.

III-2-3 EVOLUTION DU POURCENTAGE D'AZOTE INCORPORE

Le pourcentage d'azote incorporé dans les dépôts est mesuré par EDX à partir du rapport Ar/Ti et des rapports B/Ti et N/Ti obtenus par l'analyse SDL et est présenté figure III-

8. La concentration en argon est comprise entre 0.2% at. et 1.8% at.. L'erreur commise sur le pourcentage atomique d'argon incorporé est très élevée, puisque l'analyse EDX donne un pourcentage atomique à plus ou moins 1%. Il est cependant possible de noter une augmentation de la teneur en azote avec la position x, et cela, quel que soit le débit d'azote.

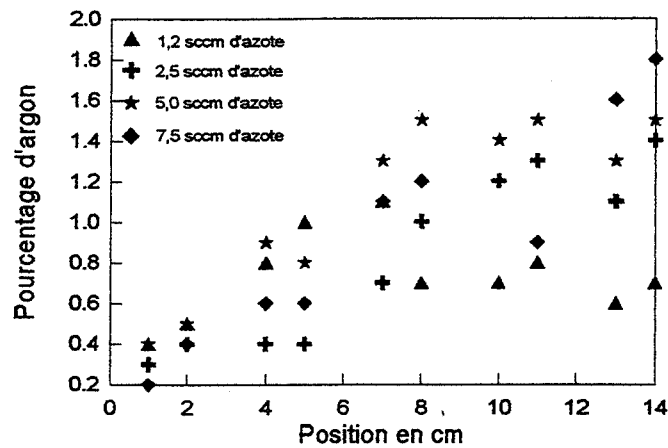


Figure III-8 : Evolution de la teneur en argon en fonction de la position x et du débit d'azote.

III-3 EVOLUTION MICROSTRUCTURALE

En raison du gradient de bore en fonction de x, l'analyse microstructurale a été effectuée essentiellement par diffraction des rayons X.

III-3-1 IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLINES

Les figures III-10 à III-13 regroupent un échantillonnage de spectres types des revêtements analysés. Les résultats de l'identification des phases sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Débit d'azote en sccm	Position en cm									
	1	2	4	5	7	8	10	11	13	14
0,0	Ti	Ti	*Ti *TiB	*Ti *TiB	*Ti *TiB	*Ti *TiB	*TiB ₂	TiB ₂	TiB ₂	TiB ₂
1,2	Ti ₂ N	Ti ₂ N	Ti ₂ N	Ti ₂ N	Ti ₂ N	Ti ₂ N	-	-	TiB ₂	TiB ₂
2,5	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN	*TiB ₂ *TiN *TiB	*TiB ₂ *TiN *TiB	TiB ₂	TiB ₂
5,0	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN	*TiN *TiB	*TiN *TiB	*TiB ₂ *TiN *TiB	*TiB ₂ *TiN *TiB
7,5	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN	TiN

* phase supposée

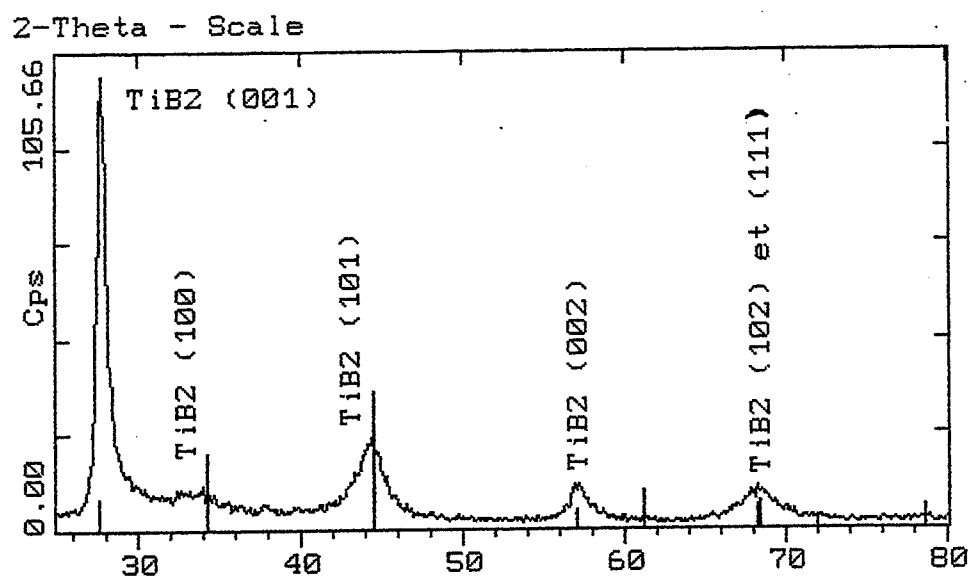


Figure III-10 : Spectre de diffraction du dépôt Ti-B-N à la position 14 cm élaboré sans azote : phase TiB₂ texturée (0001).

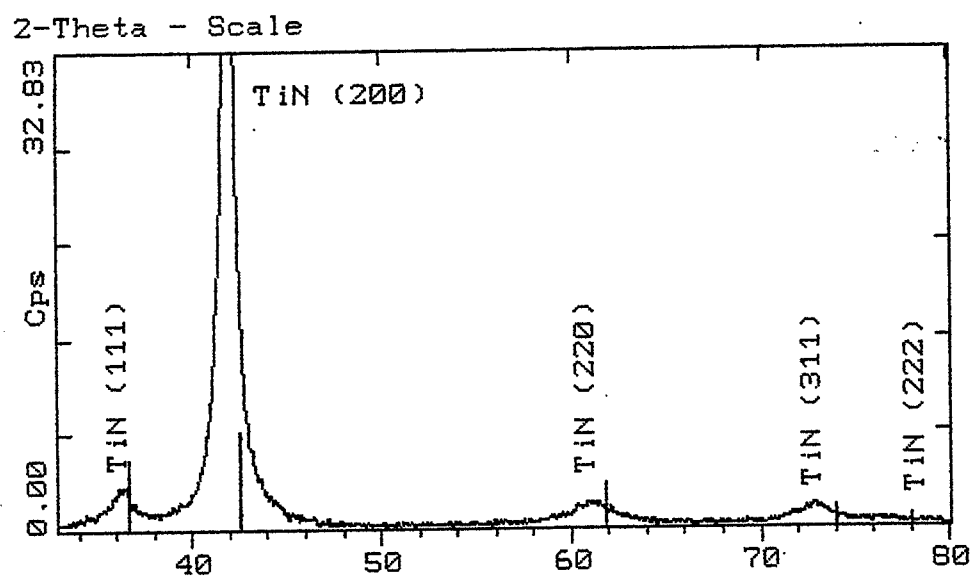


Figure III-11 : Spectre de diffraction du dépôt Ti-B-N à la position 5 cm élaboré à 2.5 sccm d'azote : phase type TiN texturée (100).

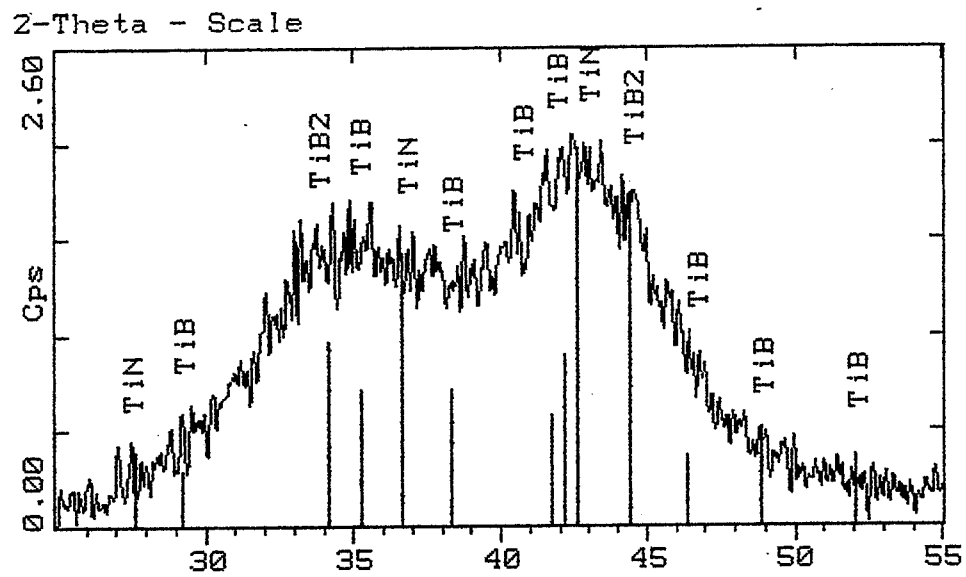


Figure III-12 : Spectre de diffraction du dépôt Ti-B-N à la position 14 cm élaboré à 5.0 sccm d'azote : dépôt nanocristallin multiphasé.

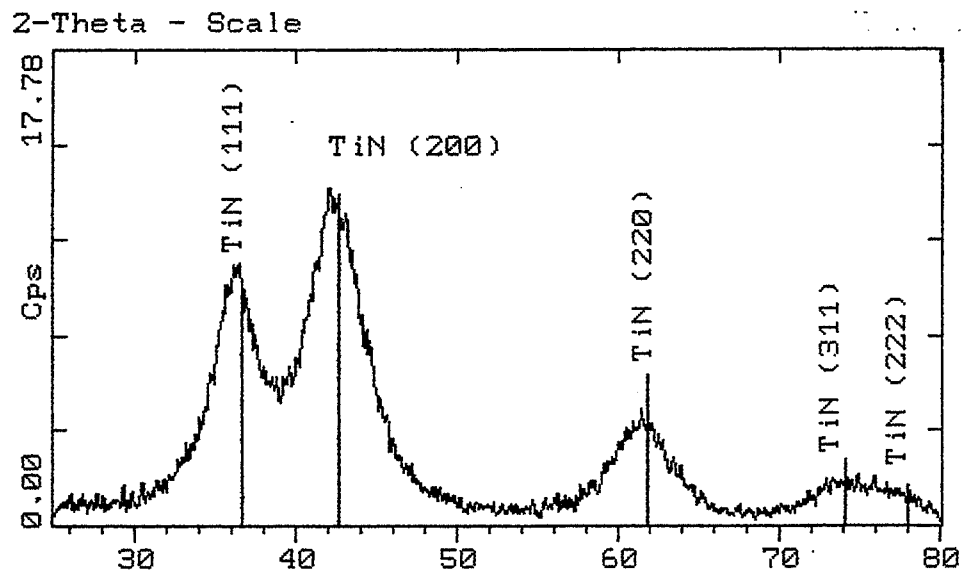


Figure III-13 : Spectre de diffraction du dépôt Ti-B-N à la position 14 cm élaboré à 7.5 sccm d'azote : phase type TiN .

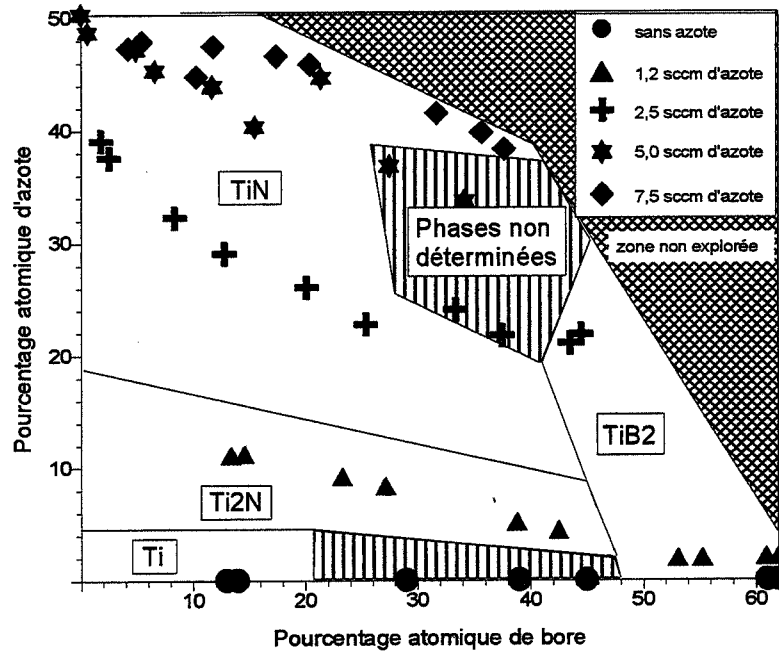


Figure III-14 : Répartition schématique des phases cristallines en fonction de la composition

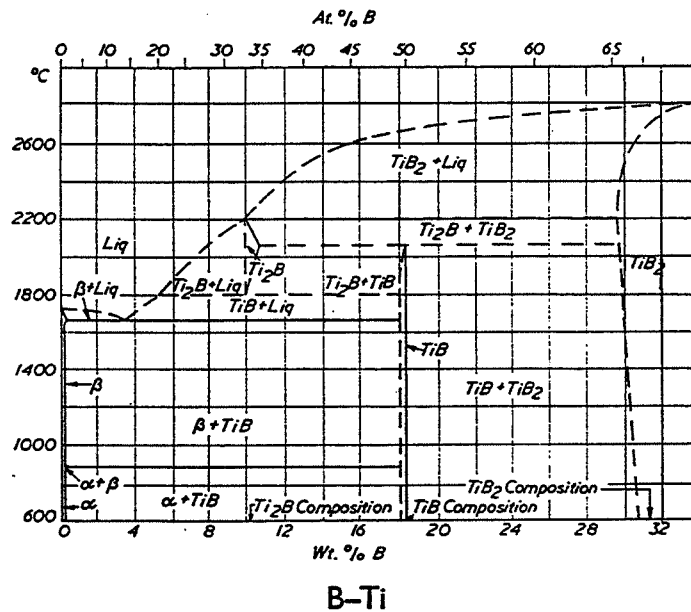


Figure III-15 : Diagramme d'équilibre Ti-B [71].

Un schéma de la repartition des phases cristallines en fonction de la composition est représenté figure III-14.

En raison de la faible taille des grains, les pics de diffractions sont très larges. D'autre part, certains dépôts étant très faiblement cristallisés, les intensités des pics sont faibles. De plus, les pics de diffraction des phases cristallines attendues, telles que TiB, Ti, TiN et TiB₂, appartiennent au même domaine angulaire. L'identification des phases cristallines se révèle ainsi délicate à certaines positions θ pour certains débit d'azote. Le spectre de la figure III-12 illustre bien cette remarque.

Les dépôts élaborés sans azote présentent une bonne adéquation entre les phases cristallines analysées expérimentalement et celles prévues par le diagramme d'équilibre binaire Ti-B, observable figure III-15.

En raison de la texture des dépôts PVD, il se peut que tous les pics d'une même phase cristalline n'apparaissent pas sur les spectres de diffraction des rayons X. Le système Dosophatex, présenté au chapitre II, de par ses rotations ϕ et ψ , permet d'amener d'autres grains en condition de Bragg. La phase quadratique Ti₂N a pu être ainsi révélée.

Lorsque le débit d'azote augmente, la phase TiB₂ tend à disparaître au profit de la phase TiN. Il en est de même de la phase TiB au profit de la phase TiB₂. Or, les enthalpies libres de formation à 298K des différentes phases à l'équilibre thermodynamique [72, 73] aboutissent à d'autres conclusions :

$$\begin{array}{ll} \Delta G_f(\text{TiB}_2) = -319.7 \text{ kJ/mol.} & \Delta G_f(\text{TiN}) = -309.6 \text{ kJ/mol.} \\ \Delta G_f(\text{TiB}) = -159.7 \text{ kJ/mol.} & \Delta G_f(\text{BN}) = -228.4 \text{ kJ/mol.} \end{array}$$

Ainsi, l'enthalpie libre de formation de TiB₂ étant inférieure à celle des autres phases, on s'attendrait donc à la formation préférentielle de la phase TiB₂ au détriment de la phase TiN. Cependant de par la présence de bore dans la phase TiN et du procédé d'élaboration hors équilibre, les données thermodynamiques, dont il faut tenir compte, diffèrent sans doute de celles des matériaux massifs.

La phase de type TiN est présente dans un très large domaine de composition. Cependant, les spectres de diffraction montrent des variations significatives de la position et de la largeur des pics en fonction de la teneur en bore et en azote des dépôts. Une étude plus approfondie de cette structure de type NaCl est nécessaire.

III-3-2 EVOLUTION DU PARAMETRE DE MAILLE DE LA PHASE TiN

Afin de déterminer comment évolue la maille cristalline TiN en fonction de la teneur en bore et en azote, nous nous sommes intéressés à l'évolution du paramètre de maille en fonction de la position X et du débit d'azote (figure III-16).

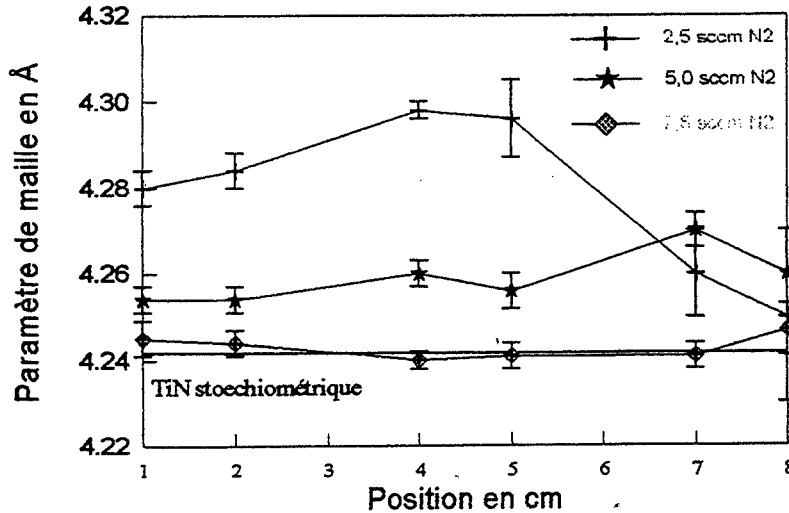


Figure III-16 : Evolution du paramètre de maille de la phase TiN en fonction de la position et du débit d'azote.

La référence en matière de paramètre de maille du TiN est celle du nitrure de titane massif stoechiométrique tirée de la fiche JCPDS n° 38.1420 pour laquelle $a_{\text{TiN}} = 4.24173 \text{ \AA}$.

A 2,5 sccm d'azote, le paramètre de maille est supérieur à $4.28 \text{ \AA}$, augmente avec la position jusqu'à 5 cm puis diminue pour se rapprocher du paramètre de maille TiN massif. Lorsque le débit d'azote augmente à 5,0 sccm, le paramètre de maille chute. Il est de l'ordre de $4.25 \text{ \AA}$ tout au long de l'axe (Ox).

Enfin, les revêtements élaborés à 7,5 sccm d'azote voient encore leur paramètre de maille chuter pour atteindre la valeur du TiN stoechiométrique. Là encore, le paramètre de maille est constant quelle que soit la position x considérée.

Pour les dépôts élaborés à 7,5 sccm et à des positions supérieures à 8 cm, les paramètres de mailles mesurés sont les suivants :

$$\begin{aligned} a_{10 \text{ cm}} &= (4.253 \pm 0.007) \text{ \AA} & a_{11 \text{ cm}} &= (4.26 \pm 0.01) \text{ \AA} \\ a_{13 \text{ cm}} &= (4.25 \pm 0.02) \text{ \AA} & a_{14 \text{ cm}} &= (4.24 \pm 0.02) \text{ \AA} \end{aligned}$$

Ces revêtements sont très peu cristallisés. De plus, en raison de leur composition chimique et en comparaison avec les couches élaborées à 5 sccm pour les positions supérieures à 8 cm, on

peut supposer la présence d'autres phases nanocristallines qui pourraient perturber les mesures de paramètres. Cette hypothèse permettrait d'expliquer les valeurs de paramètres et d'incertitudes élevées.

De manière à mieux comprendre l'évolution de la maille cristalline TiN des dépôts en fonction de leur composition, il est intéressant de reporter sur un graphe l'évolution du rapport atomique (B+N)/Ti en fonction de la position et du débit d'azote (figure III-17).

A 2,5 sccm d'azote, le rapport (B+N)/Ti est de l'ordre de 0.7 jusqu'à 5 cm, alors que le paramètre de maille est très supérieur à celui de TiN stoechiométrique massif. Puis, pour 5,0 sccm d'azote, le paramètre chute alors que le rapport (B+N)/Ti se rapproche de 1. Enfin, à 7,5 sccm d'azote, la paramètre de maille correspond à celui de TiN massif. Cette fois-ci, le rapport (B+N)/Ti est supérieur à 1 mais le rapport N/Ti est alors proche de 1.

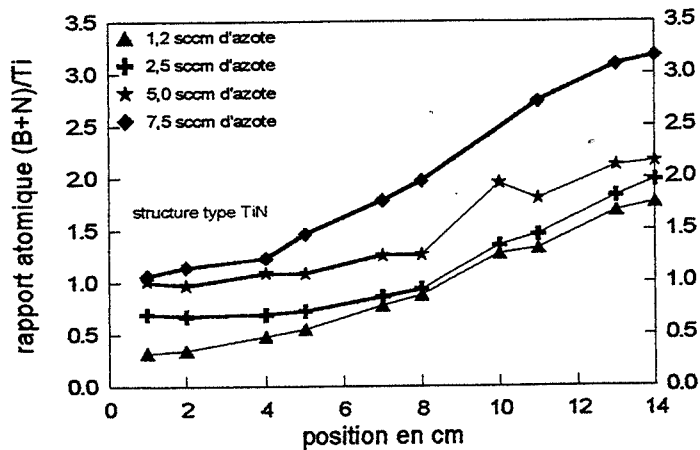


Figure III-17 : Evolution du rapport atomique (B+N)/Ti en fonction de la position et du débit d'azote.

Il est démontré dans la littérature que les dépôts élaborés par pulvérisation cathodique magnétron contiennent toujours de nombreux défauts ponctuels, tels que des lacunes, des interstitiels... Des études microstructurales sur des dépôts TiN élaborés selon ce procédé [74], ont montré que la présence d'interstitiels de titane et d'azote sur les sous réseaux cfc de titane et d'azote peut conduire à un paramètre de maille supérieur au TiN massif, tout en étant sur-stoechiométrique ou sous-stoechiométrique. La maille TiN est présentée figure III-18.

D'autre part, l'argon incorporé peut aussi être à l'origine de la distorsion de la maille de TiN [75]. Rickerby [76] a même établi une relation entre le paramètre de maille du TiN et le pourcentage atomique d'argon incorporé dans la couche, donnée par l'équation suivante :

$$a_0 = a_0^{\text{TiN}} + 0.00012 \times \% \text{at. Ar}$$

Cependant, si l'argon était exclusivement responsable de la distorsion de la maille, on observerait alors une augmentation du paramètre avec la position pour un même débit d'azote puisqu'il correspond aussi à l'augmentation de la teneur en argon. Or, une telle évolution du paramètre de maille n'a pas été révélée.

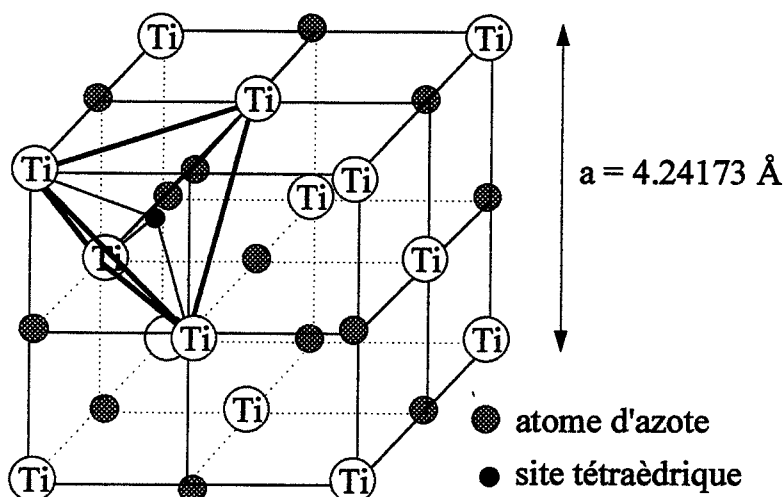


Figure III-18 : Maille cristalline TiN et sites tétraédriques.

Les revêtements de Ti-B-N se différencient du TiN par la présence du bore, qui peut être lui aussi responsable d'une modification du paramètre de maille : à 2,5 sccm d'azote, le rapport atomique N/Ti est très faible pour les positions inférieures à 5 cm (N/Ti=0.5 pour 5 cm). Le sous réseau cfc d'azote présente de nombreux sites d'azotes lacunaires susceptibles d'être occupés par des atomes de bore, si leur énergie est suffisante. Or, le bore a un rayon atomique de l'ordre de 40% plus élevé que le rayon atomique de l'azote. L'incorporation du bore dans la maille TiN entraîne donc une distorsion de celle-ci. Le dépôt se présenterait donc sous forme de solution solide de substitution du bore dans la phase TiN.

Il est toutefois possible que le bore se place en site tétraédrique dans la maille de TiN. Cependant, la taille d'un site tétraédrique est 40% inférieure à celle d'un site octaédrique. Ces derniers sites, lorsque leur taux d'occupation est inférieur à 1, semblent énergétiquement plus favorables à l'incorporation d'un atome de bore.

A 5,0 sccm d'azote, de moins en moins de bore est incorporé dans la maille puisque le nombre d'atomes d'azote augmente, lui, avec la pression partielle. Ceci expliquerait la chute du paramètre de maille avec le débit d'azote croissant. Le bore non incorporé ségrège sans doute aux joints de grains ou bien forme alors une phase amorphe non détectable par diffraction des rayons X.

A 7,5 sccm d'azote, tous les sites d'azotes du TiN sont occupés par de l'azote : le paramètre de maille est celui du TiN massif stoechiométrique ; le bore et l'azote non consommés par la maille TiN pourraient former un composé amorphe de type $Ti_xB_yN_z$ ou encore les phases amorphes BN et TiB_2 telles qu'elles apparaissent dans le diagramme d'équilibre ternaire de Novotny [7].

Nous reviendrons sur ces hypothèses lors de l'élaboration des dépôts à l'aide d'une seule cathode, chapitre IV.

III-3-2 EVOLUTION DE LA TEXTURE DES DEPOTS

Les textures rencontrées dans les différents revêtements sont rassemblées dans le tableau ci-dessous en fonction de la position x et du débit d'azote :

Débit d'azote en sccm	Position en cm									
	1	2	4	5	7	8	10	11	13	14
0,0	Ti (0001)	Ti (0001)	-	-	-	-	-	-	TiB_2 (0001)	TiB_2 (0001)
1,2	Ti_2N (001)	Ti_2N (001)	Ti_2N (001)	Ti_2N (001)	Ti_2N (001)	Ti_2N (001)	-	-	-	-
2,5	TiN (100) (111)	TiN (100) (111)	TiN (100) (111)	TiN (100) (111)	TiN (100) (111)	TiN (100) (111)	-	-	-	-
5,0	TiN non texturé	TiN (110)	TiN (111)	TiN (111)	TiN (111)	TiN (100)	-	-	-	-
7,5	TiN (100)	TiN (100)	TiN (100)	TiN (100)	TiN (100)	TiN (111)	TiN (111)	TiN (111)	TiN (111)	-

Les phases de structure hexagonale telles que le titane et le diborure de titane présentent une texture selon le plan de base (0001), confirmant ainsi les résultats bibliographiques. En effet, de manière générale, les textures des dépôts PVD s'établissent préférentiellement selon les plans denses. Des textures selon des plans moins denses apparaissent cependant pour des températures d'élaboration et des vitesses de dépôt élevées [55].

Dans le cas de la phase TiN stoechiométrique, les plans cristallins classés par ordre de densité atomique croissante sont les plans (111), (110) et (100). Dans la littérature cependant, les dépôts TiN élaborés par pulvérisation cathodique magnétron présentent la plupart du temps une texture (111) très marquée et seulement parfois une orientation préférentielle selon le plan (100) [77 à 81]. Pour des solides ioniques, tels que TiN, l'espèce qui occupe le plus grand volume (ici, le titane), forme initialement un empilement compact cfc ; les sites octaédriques de

ce réseau sont ensuite occupés par la seconde espèce, l'azote. L'occupation de ces sites dépend alors de l'énergie des atomes d'azote qui doit être suffisante pour franchir les barrières de potentiel créées par les cations de titane. L'occupation des sites octaédriques est donc directement reliée au rapport de N/Ti, c.à.d. de la pression partielle d'azote, et à l'énergie des atomes.

Combadière [33] a étudié précisément l'influence de deux paramètres d'élaboration sur la texture du TiN, à savoir la température et la pression partielle d'azote. Si la mobilité des atomes d'azote arrivant sur la couche est faible et que, de plus, le rapport N/Ti est faible (pression d'azote et température faibles), la texture est selon le plan (111), correspondant au plan dense ne contenant que du titane. Si les sites d'azotes sont occupés, c.à.d., le nombre d'atomes d'azote et leur énergie sont suffisamment élevés (pression d'azote et température élevées), la texture est suivant les plans denses du TiN, (110) ou (100).

Les revêtements Ti-B-N présentent bien des textures conformes à celles observées pour les revêtements TiN, à savoir une texture selon (111) ou (100). On peut supposer que les atomes de bore jouent le même rôle que les atomes d'azote, en ce qui concerne la densité atomique des plans cristallins. Il est cependant délicat, dans le cadre des dépôts par copulvérisation, de tirer des conclusions aussi hâtivement en raison des paramètres suivants :

- la puissance appliquée à la cathode de Ti varie en fonction de la pression partielle d'azote,
- l'énergie des atomes de titane varie en fonction des conditions de pulvérisation de leur cible d'origine, TiB_2 ou Ti,
- certaines particules arrivent sur le dépôt en incidence rasante,
- la présence possible d'une ou plusieurs phases amorphes peut modifier l'orientation préférentielle des cristallites.

III-4 PROPRIETES MACROSCOPIQUES

III-4-1 PROPRIETES OPTIQUES

La figure III-19 présente la réflectivité en pourcentage des dépôts élaborés sur substrat en verre en fonction de la composition sous forme d'isoréponses. Ces tracés sont obtenus à l'aide du logiciel Surfer avec pour option le minimum de courbure. Cette forme de présentation sera utilisée par la suite pour les autres propriétés des couches élaborées par copulvérisation.

L'onde lumineuse irradiant un matériau est soit réfléchi, transmise, adsorbée ou diffusée. Ceci peut se traduire par l'équation suivante :

$$\text{Réflectivité} + \text{Absorption} + \text{Transmission} + \text{Diffusion} = 100 \% \text{ de l'onde incidente.}$$

L'épaisseur de ces dépôts étant faible ($\sim 0.25 \mu\text{m}$), la mesure de réflectivité n'est que peu influencée par la diffusion de la lumière. Elle tient compte plus précisément de l'absorption du matériau.

De façon générale, la réflectivité diminue quand la teneur en azote augmente.

Les dépôts élaborés sans azote montrent une réflectivité élevée et constante de l'ordre de 50 % pour toutes les compositions et les structures cristallines développées. La couleur des dépôts est constante, quelle que soit la position. Les dépôts élaborés sous 1,2 sccm d'azote présentent des résultats identiques.

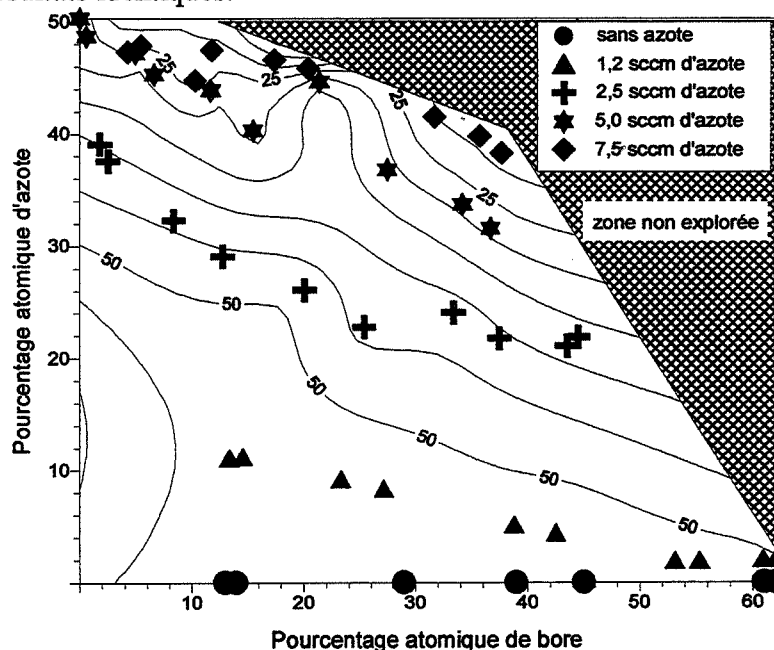


Figure III-19 : Réflectivité en pourcentage des dépôts Ti-B-N sur substrat en verre en fonction de la composition et du débit d'azote sous forme d'isoreflectivités.

A 2,5 sccm d'azote, la réflectivité augmente avec la teneur en bore. Puis pour des teneurs supérieures à 26 % de bore, la réflectivité diminue. Cette évolution suit les modifications de couleurs des dépôts. A faible teneur de bore, les dépôts sont oranges. Puis ils deviennent de plus en plus clairs jusqu'à 26 % de bore. Au delà, la couleur des dépôts tend vers le gris clair.

A 5,0 sccm, la réflectivité est relativement constante, de l'ordre de 29 %, quelle que soit la composition. La couleur, quant à elle varie fortement en fonction de la composition. Jusqu'à

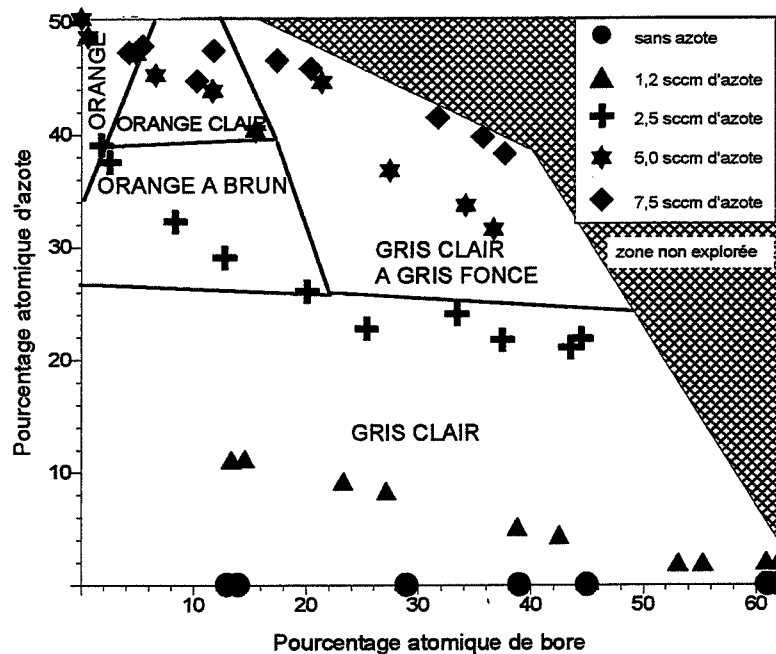


Figure III-20 : Représentation schématique de l'évolution des couleurs des dépôts Ti-B-N en fonction de la composition des dépôts.

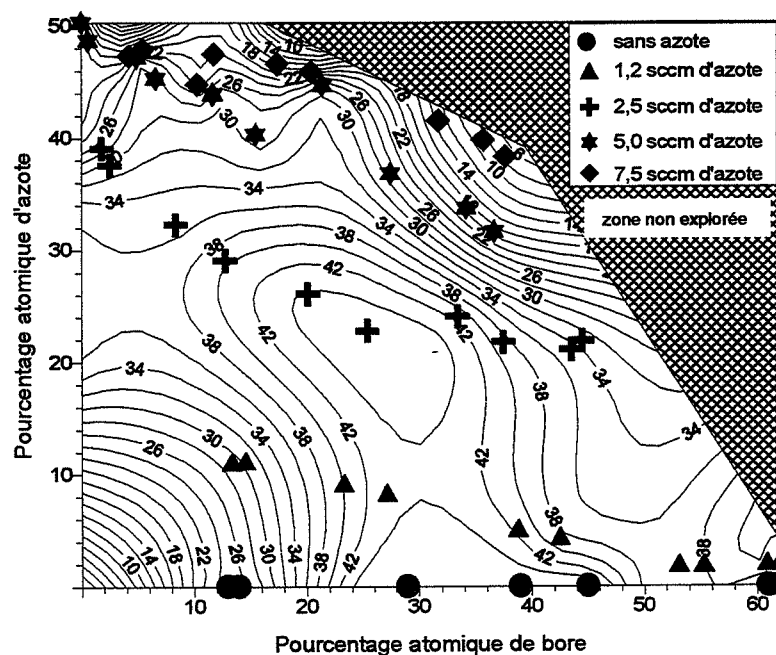


Figure III-21 : Réflectivité en pourcentage des dépôts Ti-B-N sur substrat XC38 en fonction de la composition et du débit d'azote sous forme d'isoréponses.

des teneurs en bore inférieures à 1 %, la couleur est orange. Elle passe du orange à brun de 1 % à 16 % de bore. A partir de cette composition, la couleur devient grise et tend vers le gris foncé quand la teneur en bore augmente.

Pour les dépôts élaborés à 7,5 sccm d'azote, la réflectivité diminue jusqu'à 15 % de bore, puis reste constante à partir de 19 % de bore. La couleur des dépôts passe du orange foncé au brun foncé à partir de 4 % de bore jusqu'à 12 %. Au-delà de cette composition, les dépôts deviennent gris de plus en plus foncé. La figure III-20 présente de façon schématique la répartition des couleurs des dépôts en fonction de la composition.

La figure III-21 présente les isoréponses de la réflectivité des dépôts Ti-B-N d'épaisseur 10 μm élaborés sur substrats XC38 . Cette fois, la diffusion de la lumière par la couche n'est plus négligeable. Elle caractérise la morphologie des couches : plus les couches sont denses et plus la réflectivité est élevée.

Globalement, la réflectivité chute pour les faibles et fortes teneurs en bore quel que soit le débit d'azote. Ces dépôts correspondent aux plaquettes situées face aux cathodes et présentent des défauts dus au décrochement de particules des cibles.

III-4-2 PROPRIETES MECANQUES

III-4-2-1 Dureté

La figure III-22 représente les courbes d'isodureté en fonction de la composition des dépôts. Deux zones ultra-dures sont apparentes : l'une est obtenue pour des faibles teneurs en bore et correspond à une phase TiN ; l'autre zone est obtenues à des faibles teneurs en azote et correspond à une phase TiB₂. Dans ces deux domaines, la dureté Vickers sous 25 g atteint des valeurs supérieures à 5000 Hv. A titre de comparaison, rappelons que la dureté des dépôts de TiN sans bore se situe autour de 2500 Hv sous 25 g.

Les couches de dureté la plus faible sont les dépôts établis pour une teneur en azote faible ou nulle. La phase cristalline détectée par diffraction des rayons X est le titane. Ces dépôts présentent un caractère métallique qui explique la dureté peu élevée.

Plusieurs hypothèses concernant la dureté des dépôts Ti-B-N peuvent être formulées. Tout d'abord, la faible taille de grains des phases cristallines peut être à l'origine de la dureté des dépôts, conformément à la loi de Hall-Petch. D'autre part, le mécanisme de durcissement

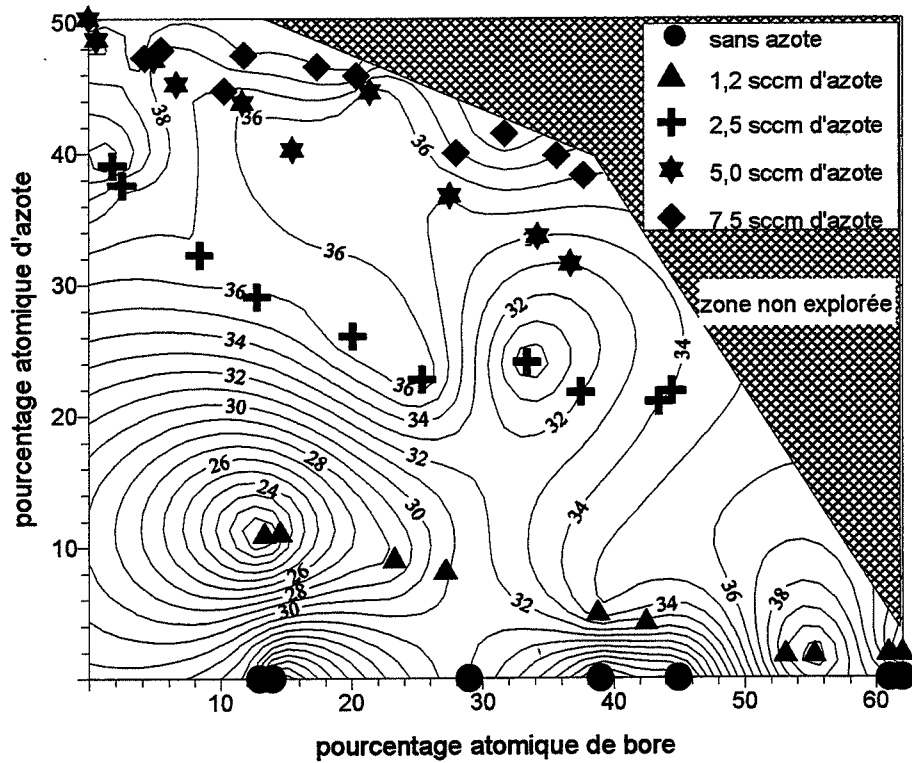


Figure III-23 Isoréponses de charge critique en Newton en fonction de la composition.

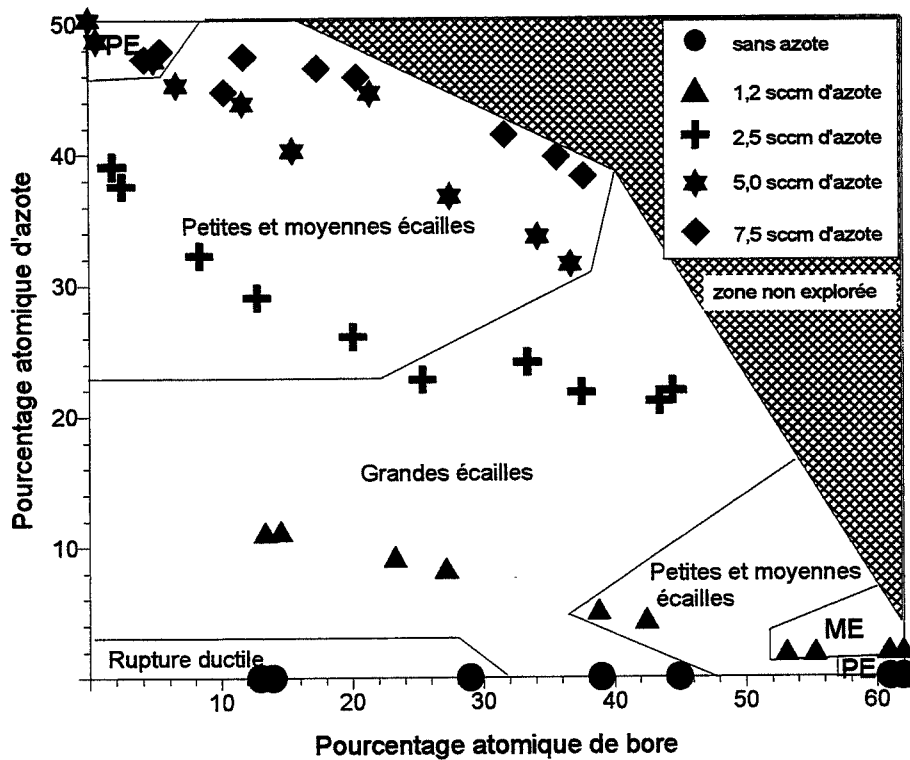


Figure III-24 : Evolution de la taille des écailles en fonction de la composition.

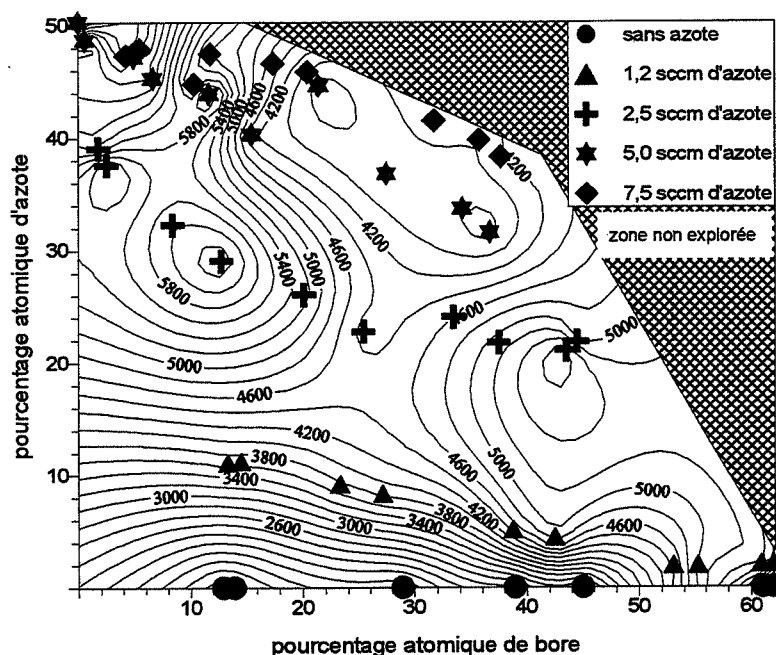


Figure III-22 : Courbes d'isodureté en Vickers sous 25 g en fonction de la composition.

par solution solide est sans doute actif : les dépôts durs de phase cristalline TiN ont un rapport (B+N)/Ti inférieur ou égal à 1. La présence de bore dans la maille cristalline peut renforcer le caractère covalent des liaisons du TiN de type iono-covalentes. De même, les dépôts durs de phase cristalline TiB₂ sont ceux de rapport (B+N)/Ti proche de 2.

III-4-2-2 Charge critique

La figure III-23 montre les isoréponses de charge critique en Newton déterminée par scratch test en fonction de la composition. Tous les écaillages obtenus sont cohésifs, ce qui traduit une bonne adhérence du revêtement sur le substrat. Quant aux valeurs des charges critiques, elles sont relativement homogènes pour les dépôts élaborés à 2.5, 5.0 et 7.5 sccm d'azote.

La charge critique et la dureté semblent évoluer de la même façon : les dépôts pour lesquels la dureté est élevée montrent aussi une charge critique élevée et inversement. Toutefois, les dépôts élaborés à 1.2 sccm d'azote et contenant entre 20 et 30 % at. de B échappent à cette évolution : bien que la dureté soit faible (comparée aux autres dépôts), la charge critique est élevée. Elle pourrait être attribuée à une chute de la densité des dépôts à ces compositions.

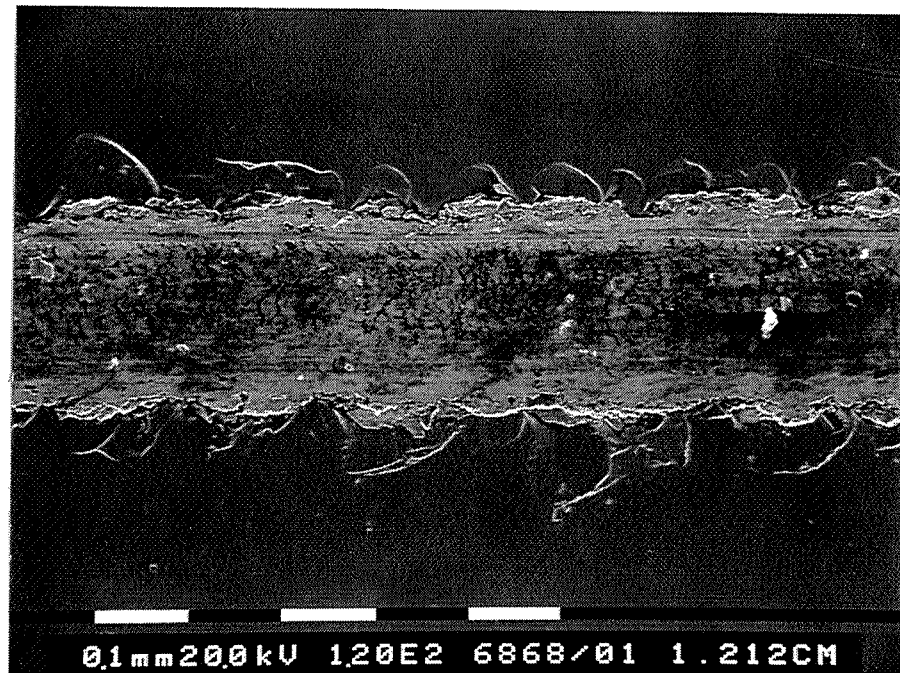


Figure III-25 : Scratch test du dépôt Ti-B-N élaboré à 1.2 sccm d'azote à la position 12 cm. Moyennes écailles cohésives.

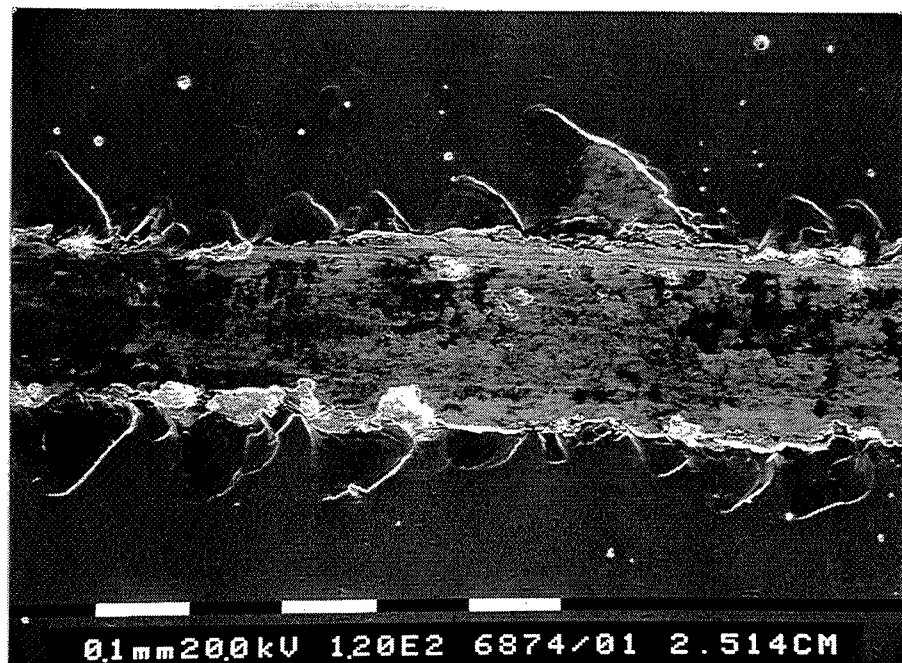


Figure III-26 : Scratch test du dépôt Ti-B-N élaboré à 2.5 sccm d'azote à la position 14 cm. Grandes écailles cohésives.

Seuls les dépôts à faible teneur en azote et en bore présentent un comportement métallique ductile.

La taille des écailles permet de qualifier l'évolution de la fragilité des dépôts : en effet, la propagation des fissures augmente avec la fragilité du matériau. Les écailles sont alors d'autant plus grandes. De façon à comparer les dépôts entre eux, il faut cependant supposer que les contraintes de compression et la morphologie sont identiques pour tous les dépôts. La figure III-24 schématise les différentes tailles d'écaille en fonction de la composition. Les traces de scratch test sont présentées figures III-25 et III-26.

III-4-2-3 Usure abrasive

Les essais d'usure abrasive sont effectués dans l'eau, en utilisant une bague de résine imprégnée de silice de 50 μm de diamètre. La figure III-27 présente les isoréponses du logarithme de l'épaisseur usée. Alors que précédemment nous avons montré l'existence de deux zones de dureté élevée, seule la zone de structure TiN montre une résistance à l'usure abrasive importante. Ce résultat est étonnant puisque d'après l'étude bibliographique chapitre I, la résistance à l'usure abrasive est linéairement proportionnelle à la dureté du matériau.

La rugosité de ces différents échantillons est comprise entre 0.02 et 0.05 μm pour une rugosité initiale de 0.01 μm . Elle n'a donc qu'une influence négligeable sur la dispersion des résultats d'usure.

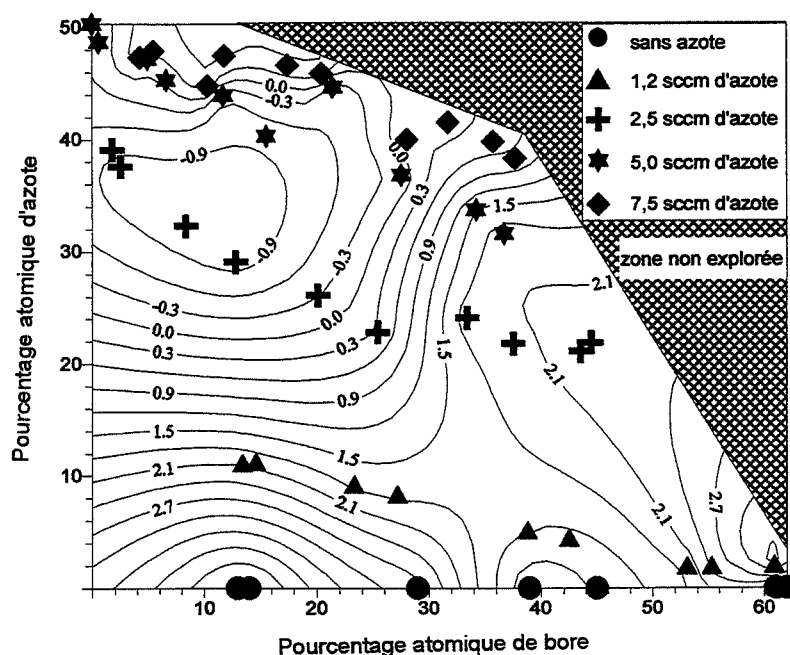


Figure III-27 Isoréponses du logarithme de l'épaisseur usée en μm lors du test d'usure abrasive.

Le tableau ci-contre rassemble les résultats d'usure obtenus pour d'autres revêtements durs dans les mêmes conditions d'essais. Il montre clairement la supériorité des dépôts Ti-B-N sur ces concurrents.

Revêtements	Profondeur usée
TiN	1.8 +/- 0.1 μm
Cr _x N _y	1.7 +/- 0.1 μm
CrN	1.9 +/- 0.1 μm
*Ti-B-N	0.2 +/- 0.1 μm

* 2.5 sccm d'azote, 3 cm

De façon à mieux comprendre le comportement à l'usure de ces matériaux, de nouveaux essais sont effectués dans l'hexane pour les dépôts élaborés à 2.5 et 5.0 sccm d'azote rassemblés figures III-28a et III-28b. L'hexane a été choisi pour son caractère apolaire et pour sa viscosité permettant de travailler dans le même régime de lubrification qu'avec l'eau.

La réponse des dépôts dans l'hexane suit relativement bien l'évolution de la dureté des revêtements : l'augmentation de l'usure vers 10 cm pour les dépôts élaborés à 2.5 sccm d'azote correspond à la chute de la dureté. Il en est de même pour les dépôts élaborés à 5.0 sccm d'azote dont la dureté chute à partir de 9 cm. Cependant l'usure diminue vers 13 cm alors que la dureté est toujours faible. Or, nous avons vu précédemment que les dépôts face aux cathodes présentaient des défauts de surface. Ces derniers peuvent fausser les mesures de dureté.

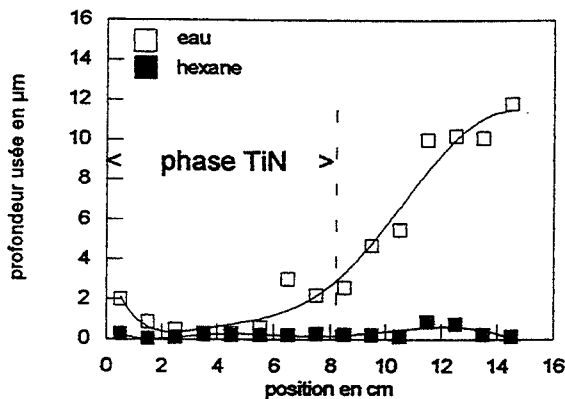


Figure III-28a: Profondeur usée en fonction de la position des dépôts élaborés à 2.5 sccm d'azote.

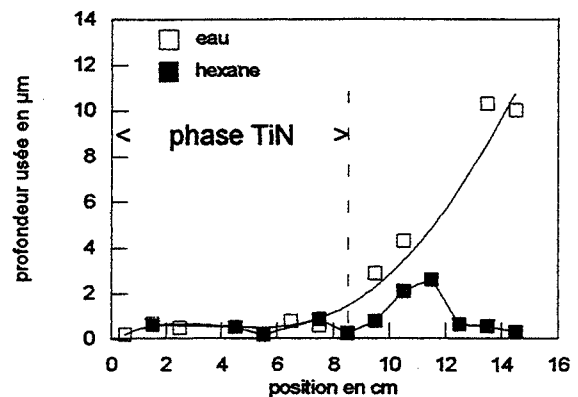


Figure III-28b: Profondeur usée en fonction de la position des dépôts élaborés à 5.0 sccm d'azote.

Les profondeurs usées varient selon le milieu dans lequel le test est effectué. L'effet Rehbinder [82] peut apporter des éléments de réponses à ces résultats. L'effet Rehbinder se traduit par la réduction de la résistance à la rupture et par la facilité de déformation des solides. Son origine est l'action physico-chimique réversible du milieu qui diminue l'énergie de surface, favorisant ainsi la propagation des fissures. Il a notamment été montré que la résistance à la rupture des solides ioniques diminue fortement en présence d'eau et augmente en milieu

apolaire. Des phénomènes d'adsorption, de dissolution ou de corrosion peuvent être à l'origine de l'évolution de la résistance à la rupture selon le milieu.

Si l'effet Rehbinder permet de comprendre l'augmentation de la profondeur usée dans l'eau comparée à celle obtenue dans l'hexane, il ne fournit aucune explication quant à l'évolution de la résistance à l'usure en fonction de la position lors de l'essai dans l'eau. En effet, les dépôts élaborés à $x < 6$ cm pour 2.5 sccm d'azote et $x < 8$ cm pour 5.0 sccm d'azote présentent une résistance à l'usure identique en milieu apolaire ou polaire. Ce n'est qu'aux positions supérieures que les résultats diffèrent. Or, ces positions ne présentent aucune transition apparente de la fragilité des dépôts, d'après la taille des écailles obtenues par scratch test.

Ces positions présentent pourtant une transition cristalline notable pour les couches élaborées à 5.0 sccm d'azote : une phase cristalline qui semblerait être du TiB apparaît en plus de la phase TiN. Aucune transition cristalline n'est cependant détectée à 6 cm pour 2.5 sccm d'azote. Pourtant c'est à partir de cette position que le paramètre de maille de la structure TiN chute : le bore est alors éjecté de la maille TiN au profit de l'azote. Le bore pourrait ségréger aux joints de grains, ou former une phase amorphe riche en bore, comme pour le dépôt à 5.0 sccm d'azote. Cette phase riche en bore pourrait être soluble dans l'eau et être à l'origine du mauvais comportement à l'usure abrasive des dépôts dans l'eau.

Des analyses ESCA ont été effectuées sur certains de ces dépôts afin de mettre en évidence les liaisons chimiques de cette phase amorphe. Cependant, en raison de la présence d'interstitiels dans les dépôts, l'environnement chimique est modifié. Les énergies de liaisons présentent des variations par rapport aux liaisons des références de la structure TiN.

L'observation des traces d'usure au moyen du MEB et leur analyse par diffraction des rayons X en incidence rasante n'ont pu mettre en évidence de phénomènes d'oxydation ou de dissolution de matrice.

III-4-3 PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

Pour références, notons tout d'abord la résistivité électrique de quelques composés massifs du diagramme ternaire :

$$\begin{array}{ll} \rho(\text{TiN}) = 25 \mu\Omega.\text{cm} & \rho(\text{TiB}_2) = 9 \mu\Omega.\text{cm} \\ \rho(\text{TiB}) = 40 \mu\Omega.\text{cm} & \rho(\text{h-BN}) = 1.7 \cdot 10^{13} \Omega.\text{cm} \end{array}$$

Les résultats de mesures de résistivité sont présentés figure III-29.

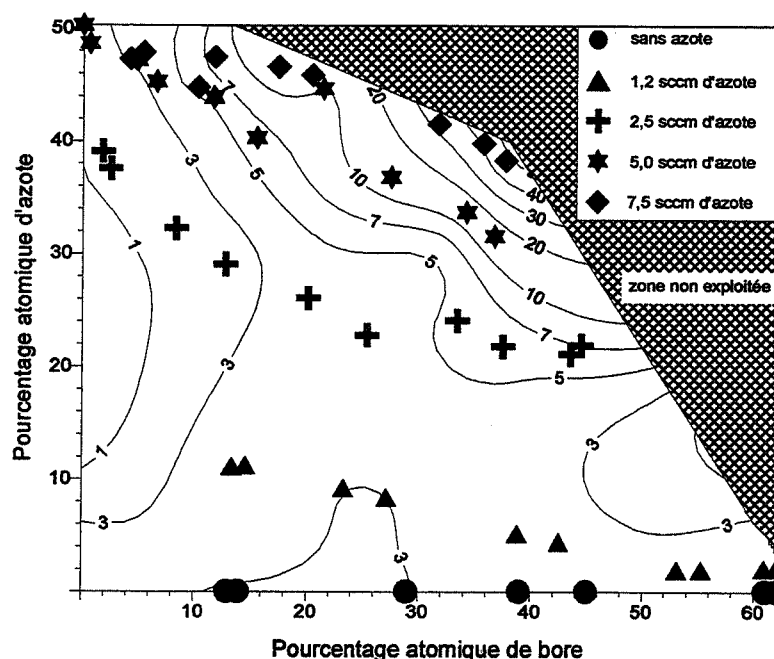


Figure III-29 : Isoréponses de la résistivité en $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ en fonction de la composition.

Les dépôts élaborés sans azote et à 1.2 sccm d'azote ont une résistivité proche, de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, quelle que soit la position x.

Pour les dépôts élaborés à 2.5, 5.0 et 7.5 sccm d'azote, la résistivité augmente faiblement avec la teneur en bore jusqu'à respectivement 30 %, 10 % et 9 % de bore. À partir de ces compositions, la résistivité augmente plus sensiblement avec la teneur en bore. Elle atteint jusqu'à $50 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour le dépôt à 38 % de bore élaboré sous 7.5 sccm d'azote.

La première remarque concernant ces résultats est les fortes valeurs de résistivité comparées à celles recueillies dans la littérature pour les composés massifs. Or, une évolution identique a été observée pour les dépôts de TiN par Sundgren [80], qui a cité plusieurs origines possibles :

- Présence d'oxygène qui peut entraîner la formation d'un oxyde.
- Présence de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels) qui perturbent la symétrie du cristal et sont susceptibles de piéger des électrons de conduction.

D'autre part, il est à noter que les dépôts à forte teneur en bore et présentant la structure cristalline du TiN sont les couches pour lesquelles la résistivité augmente. L'hypothèse de la présence d'une phase amorphe type BN permettrait d'expliquer l'évolution de la résistivité de ces dépôts. Le nitrure de bore étant un excellent isolant, sa présence au sein de la couche entraînerait une augmentation de la résistivité, d'autant plus grande que sa fraction volumique est importante.

CONCLUSION

Tout au long de ce chapitre, nous avons pu observer l'évolution des propriétés des composés Ti-B-N élaborés par copulvérisation réactive dans un large domaine de composition.

L'analyse des propriétés mécaniques a permis de révéler deux zones de composition chimique particulièrement intéressantes pour l'application des revêtements d'outils de coupe. Elles présentent en effet des duretés élevées, supérieures à 5000 Hv ainsi qu'une bonne adhérence sur des substrats en acier.

Le mécanisme de durcissement est probablement un durcissement par solution solide de bore dans la phase de structure TiN et d'azote dans la phase de structure TiB₂.

Cependant, seul le domaine ultra-dur de structure TiN présente une bonne résistance à l'usure abrasive dans l'eau. Une réaction physico-chimique des dépôts ultra-durs de structure TiB₂ avec l'eau semble être à l'origine de leur mauvaise résistance à l'usure abrasive en milieu aqueux.

Dans ce chapitre, nous avons supposé la présence d'une ou plusieurs phases amorphes, car non détectées par diffraction des rayons X. Elle(s) pourrai(en)t expliquer l'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition. D'autres moyens techniques tels que la microscopie électronique à transmission doivent être mis en oeuvre pour mettre en évidence cette phase amorphe. Cependant, ces analyses seront effectuées sur les dépôts élaborés à une seule cathode, le gradient de composition des couches élaborées par copulvérisation rendant la préparation des lames minces trop délicate.

D'autre part, il serait intéressant d'étudier l'évolution de la microstructure et des propriétés des dépôts en fonction des paramètres d'élaboration. A ces fins, il est nécessaire de travailler dans une configuration plus simple, c'est à dire à une seule cathode.

CHAPITRE IV
ELABORATION ET CARACTERISATION
DE COMPOSES TI-B-N
AVEC UNE CIBLE TiB_x

INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé par copulvérisation une zone de composition pour laquelle la dureté mais aussi la résistance à l'usure abrasive dans l'eau sont maximales.

Pour une étude plus précise de la microstructure et des propriétés extrêmement intéressantes dans le domaine de revêtements d'outils de coupe, il est nécessaire de revenir à une élaboration à l'aide d'une seule cible.

Le dispositif expérimental à une cathode est exposé dans la première partie de ce chapitre. Les parties suivantes ont pour objectifs d'étudier l'évolution de la microstructure et des propriétés macroscopiques des dépôts en fonction des paramètres d'élaboration suivants :

- le débit d'azote,
- le bombardement ionique de la couche en croissance,

Ces résultats sont discutés en dernière partie afin de relier les propriétés mécaniques et l'évolution de la microstructure.

IV-1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

IV-1-1 CIBLE TiB_x

IV-1-1-1 Composition de la cible

La copulvérisation a permis de déterminer une zone de composition pour laquelle le composé Ti-B-N est ultra-dur et avec une résistance à l'usure dans l'eau élevée. Cette zone correspond à la composition chimique de 55 % at. Ti, 15% at. B et 30 % at. N.

La configuration à une seule cathode nécessite de fixer la composition de la cible en bore et en titane. Elle est choisie à 27 % atomique de bore et 73 % atomique de titane. En considérant que le rapport atomique B/Ti est constant quel que soit le débit d'azote utilisé et égal à celui de la cible, la composition en bore et azote des dépôts suivra l'équation de la droite suivante :

$$\%N = 100 - \frac{\%B}{27} \times 100$$

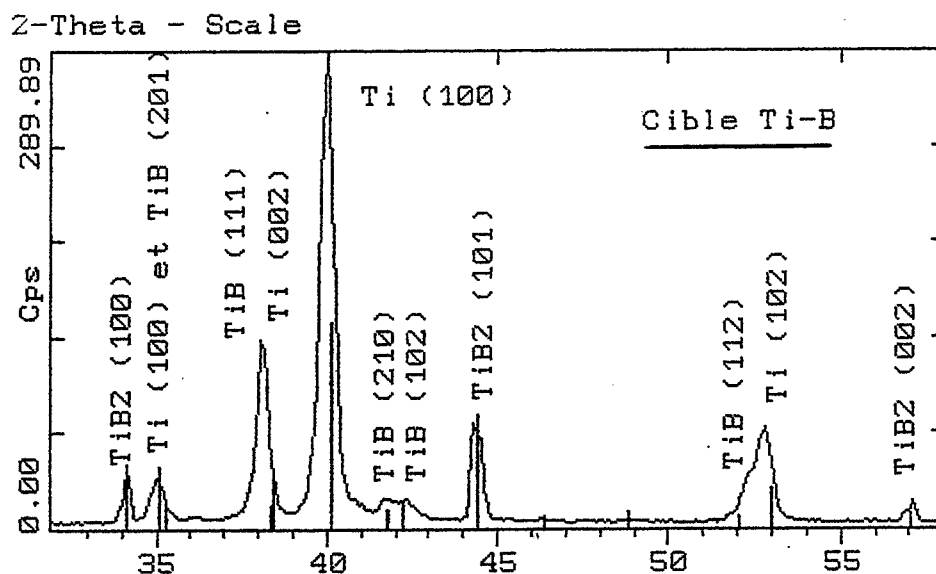


Figure IV-1 : Spectre de diffraction X de la cible TiB_x .

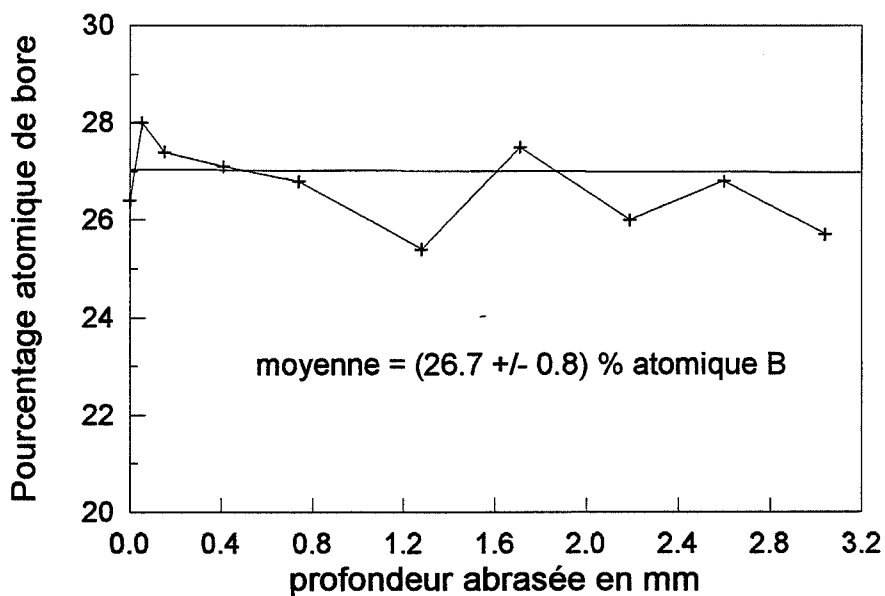


Figure IV-2 : Concentration en bore de la cible déterminée par SDL en fonction de la profondeur.

IV-1-1-2 Elaboration de la cible

La cible est élaborée par pressage à chaud à partir de poudres de Ti et de TiB_2 . Une analyse par diffraction des rayons X de la cible a mis en évidence la présence de trois phases cristallines : Ti, TiB_2 et TiB. Cette dernière phase n'est cependant qu'en très faible quantité. Le spectre de diffraction est présenté figure IV-1. La cible n'étant pas monophasée, elle peut subir une pulvérisation préférentielle de la phase titane par rapport à la phase TiB_2 plus dure.

L'homogénéité de la composition de la cible en profondeur est contrôlée par analyse SDL par abrasions successives de la surface. Jusqu'à 3 mm d'épaisseur, aucun gradient de concentration n'a été révélé (figure IV-2). La moyenne arithmétique obtenue des différents points de mesure est de 26.7 % de bore d'écart quadratique moyen 0.8. Une analyse chimique de la cible confirme une concentration de titane de 73 %.

IV-1-2 PULVERISATION EN STATIQUE

Contrairement au dispositif de copulvérisation, la cible est placée sur les parois de l'enceinte. Les échantillons à revêtir sont placés sur un porte-substrat fixe dont l'axe est parallèle à la cathode. Afin d'obtenir une épaisseur homogène sur toute la surface de la plaquette XC38, les échantillons sont placés face au centre de la cathode.

Un système de chauffage situé au-dessus du porte-échantillon permet d'augmenter la température du substrat, mesurée par un thermocouple.

Les paramètres d'élaboration pour les dépôts en mode statique sont les suivants :

- Pression d'argon : 0.2 Pa
- Débit d'azote : 0 à 12 sccm d'azote
- Puissance cathodique : 1800 W
- Potentiel bias : -100 V
- Température du substrat : 200 °C

La vitesse de pulvérisation variant avec le débit d'azote, la durée d'élaboration est ajustée de façon à conserver une épaisseur de dépôt de 10 μm quel que soit le débit d'azote.

La préparation des substrats, tout comme l'attaque ionique précédant la pulvérisation, suivent la procédure utilisée pour la copulvérisation. Il en est de même pour l'élaboration en configuration dynamique.

IV-1-3 PULVERISATION EN CONFIGURATION DYNAMIQUE

La pulvérisation en mode dynamique se rapproche davantage de la configuration industrielle que la configuration statique. Le porte-échantillon est soumis à une rotation par rapport à son axe. Le schéma du dispositif expérimental est précisé figure IV-3. Une électrode est placée face à la cathode de manière à modifier la densité de courant ionique, indépendamment du potentiel bias. I_{bo} est la densité de courant de bias obtenue pour un potentiel bias de -100V sans électrode. La variation du potentiel de bias va jouer sur l'énergie des ions bombardant la couche en croissance donnée par la relation suivante:

$$E = E_{cin} + q (V_{bias} - V_{plasma}) \quad [83]$$

avec V_{plasma} le potentiel plasma.

Tout au long de ce chapitre, on utilisera indifféremment le terme de puissance ionique ou de puissance de bias pour qualifier le produit de la densité de courant de bias par le potentiel bias.

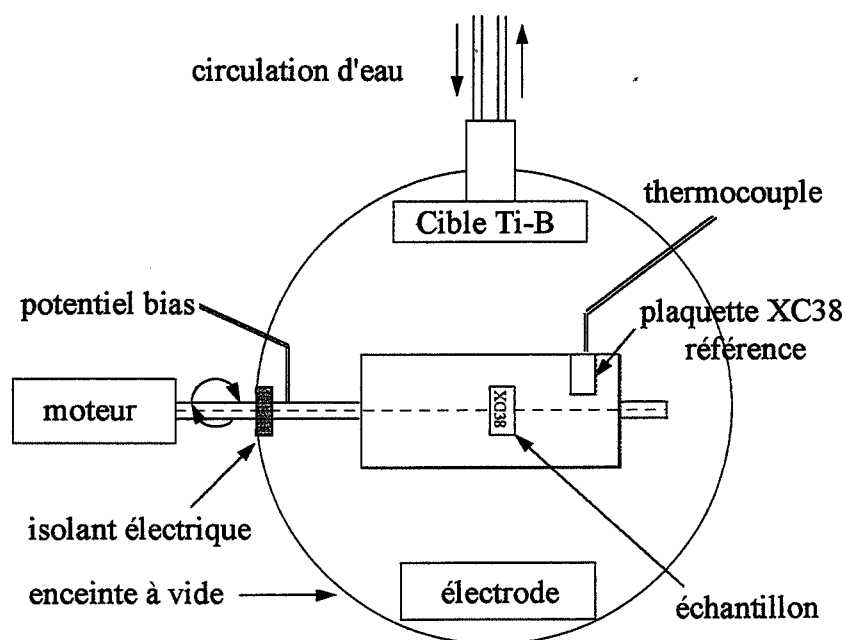


Figure IV-3 : Dispositif expérimental de la pulvérisation à une seule cathode.

De manière à tenir compte de l'élévation de la température induite par le bombardement ionique, un thermocouple est fixé à une plaquette de référence placée sur le porte-échantillon. Elle subit donc le même bombardement que l'échantillon.

Les paramètres d'élaboration sont les suivants :

- Pression d'argon : 0.2 Pa
- Débit d'azote : 6 sccm d'azote

- Puissance cathodique : 1800 W
- Potentiel bias : -25 V à -125V
- Densité de courant ionique : Ibo à 4Ibo
- Température du substrat : 275 °C

Il est toutefois important de noter que cette configuration est simplifiée par rapport à celle utilisée en application industrielle. La configuration est alors planétaire, c'est à dire que les échantillons tournent sur eux-mêmes en plus de la rotation face aux cathodes.

IV-2 EVOLUTION EN FONCTION DU DEBIT D'AZOTE

Afin d'étudier le matériau Ti-B-N élaboré à partir de la cible polyphasée, nous nous sommes tout d'abord placés en configuration statique. Seul le débit d'azote évolue, c'est à dire la pression partielle d'azote, entraînant une variation de la vitesse de pulvérisation. Dans cette partie, nous nous intéressons plus précisément à l'évolution de la composition chimique, de la microstructures et des propriétés mécaniques en fonction du débit d'azote.

IV-2-1 COMPOSITION CHIMIQUE

Les compositions chimiques en fonction du débit d'azote sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Débit d'azote en sccm	% B at.	% N at.	% Ti at.
0	24.7	0	75.3
3	22.9	6.8	70.3
4	21.0	7.8	71.2
5	20.0	12.9	67.1
6	18.2	26.8	55.0
7	15.8	34.5	49.7
8	12.8	48.1	39.1
9	13.4	49.1	37.5
12	12.2	50.8	37.0

La figure IV-4 situe les compositions ainsi élaborées au sein du diagramme ternaire Ti-B-N. Les points expérimentaux sont alignés sur un segment joignant le sommet N. Cela correspond à un rapport B/Ti constant, peu différent de la composition initiale de la cible.

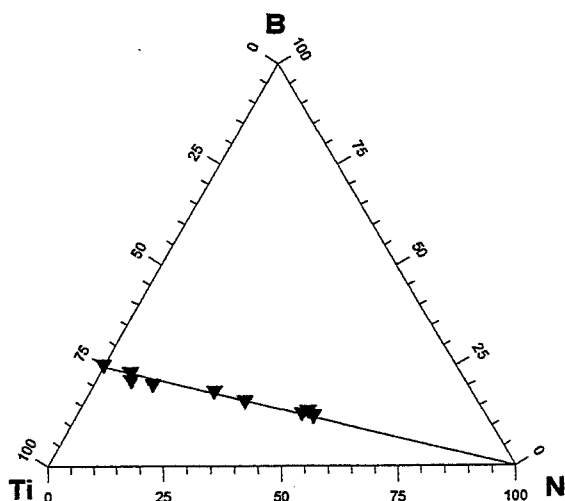


Figure IV-4 : Situation des dépôts élaborés en mode statique avec la cible polyphasée dans le diagramme Ti-B-N.

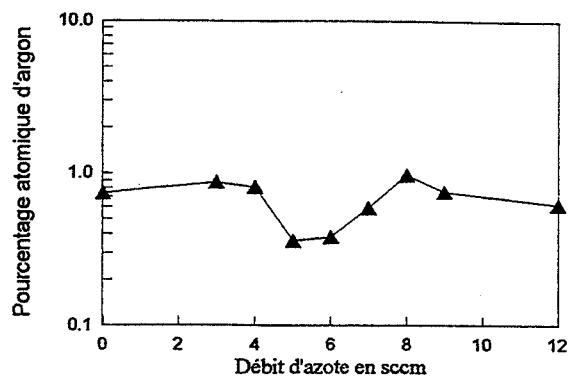


Figure IV-5 : Evolution du pourcentage d'argon incorporé en fonction du débit d'azote.

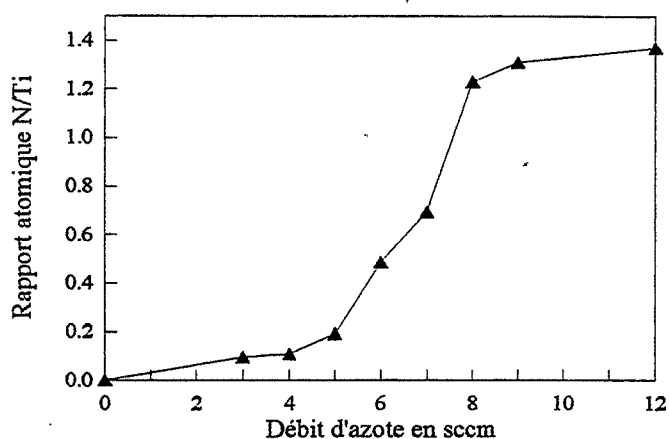


Figure IV-6 : Evolution du rapport atomique N/Ti en fonction du débit d'azote.

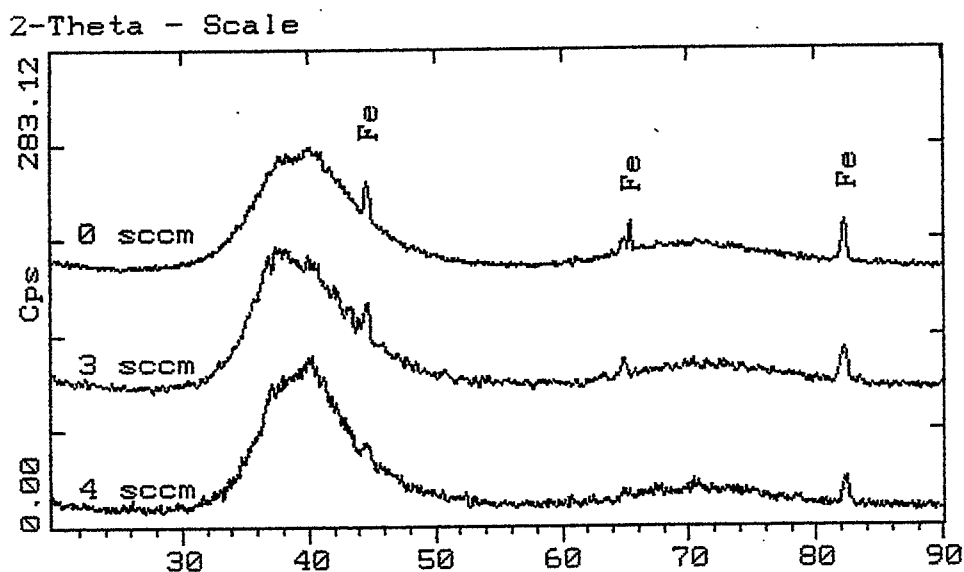


Figure IV-7 : Spectres de diffraction des dépôts élaborés de 0 à 4 sccm d'azote.

Ces compositions ne tiennent pas compte de l'argon incorporé. L'évolution de l'argon mesuré par EDX est présentée figure IV-5.

Le rapport N/Ti croît avec le débit d'azote jusqu'à 8 sccm d'azote, débit à partir duquel le rapport atomique n'évolue plus (figure IV-6). La saturation de la couche en azote est alors atteinte.

IV-2-2 MICROSTRUCTURE

L'évolution de la microstructure est étudiée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission. Plus précisément, l'évolution de la structure cristalline, de la taille de grain et de la texture des dépôts est analysée.

IV-2-2-1 Phase cristalline

La diffraction des rayons X révèle une structure cristalline de type TiN à partir de 5 sccm d'azote. Pour les débits inférieurs, les phases ne sont pas identifiables car peu cristallisées. Les spectres de diffraction des dépôts élaborés de 0 sccm à 4 sccm sont présentés en figure IV-7. Les spectres de diffraction des dépôts élaborés de 5 à 12 sccm sont représentés figure IV-8. Les pics se déplacent vers les grands angles de diffraction lorsque le débit d'azote augmente. Ce déplacement correspond à une diminution de la distance interréticulaire et donc du paramètre de maille a . L'évolution plus précise de a en fonction du débit est reportée figure IV-9.

Cette variation ne peut être imputée à la présence de l'argon en position interstitielle dans la maille TiN, puisque le pourcentage d'argon incorporé augmente quand le paramètre de maille décroît. D'autre part, le paramètre se stabilise à la valeur du paramètre de maille de TiN stoechiométrique pour les dépôts élaborés entre 7 et 8 sccm d'azote. Or c'est aussi vers ces débits que le rapport $\text{N/Ti}=1$ et que $(\text{B+N})/\text{Ti}$ est supérieur à 1 (figure IV-10).

Il semblerait qu'à faible teneur d'azote (5, 6 sccm), la maille cristalline de type B1 soit constituée d'un sous-réseau cfc d'atomes de titane et d'un sous-réseau cfc dont les noeuds sont occupés soit par des atomes d'azote, soit par des atomes de bore ou des lacunes. Le rayon atomique du bore étant de 40 % supérieur à celui de l'azote, la substitution de l'azote par le bore entraîne une augmentation du paramètre de maille.

Il est à noter que, dans la littérature, l'existence d'une phase TiB de structure NaCl est souvent évoquée mais cependant très controversée. Il semblerait que cette structure ne soit

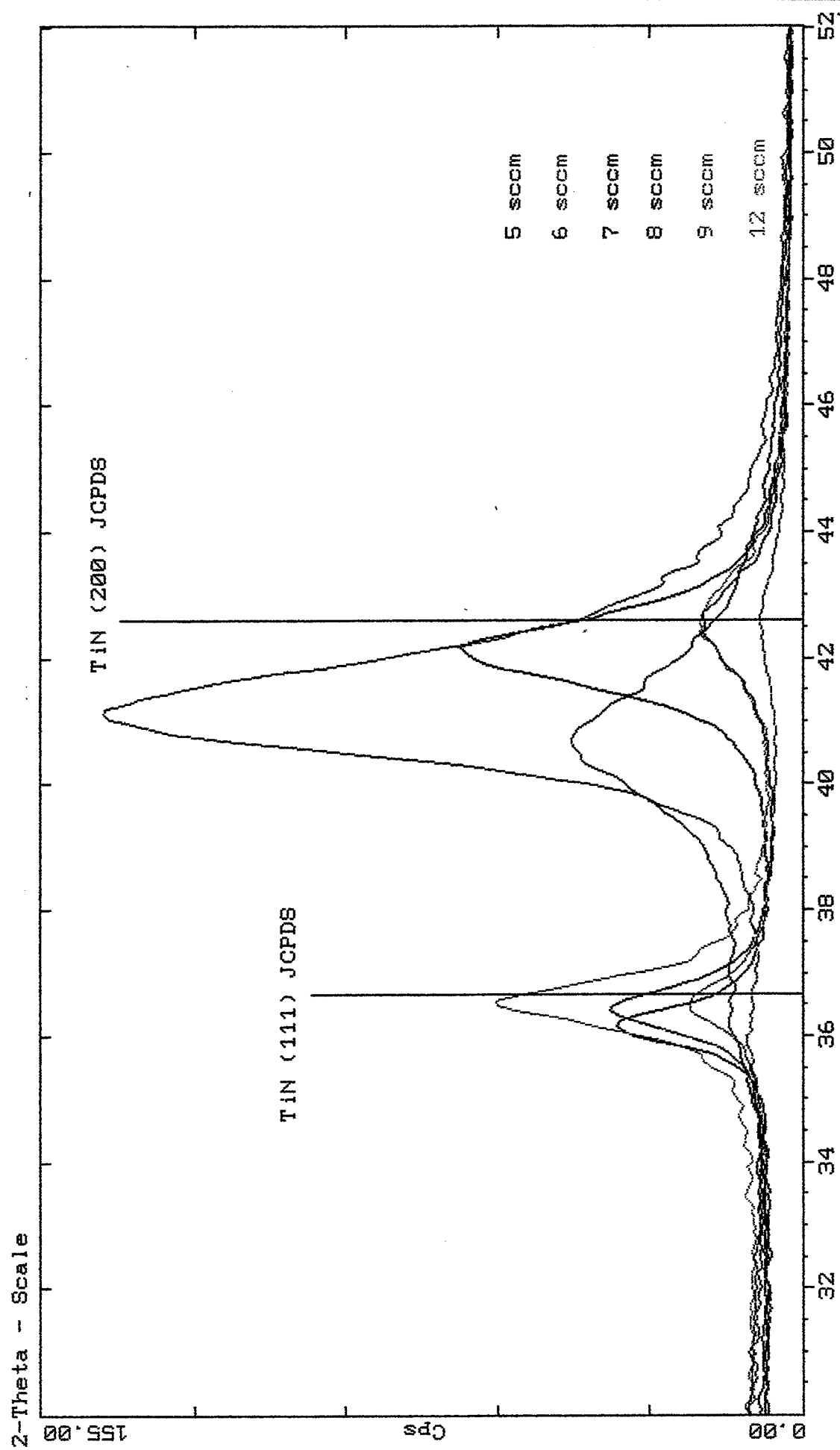


Figure IV-8 : Spectres de diffraction des rayons X des dépôts élaborés de 5 à 12 sccm d'azote en configuration statique.

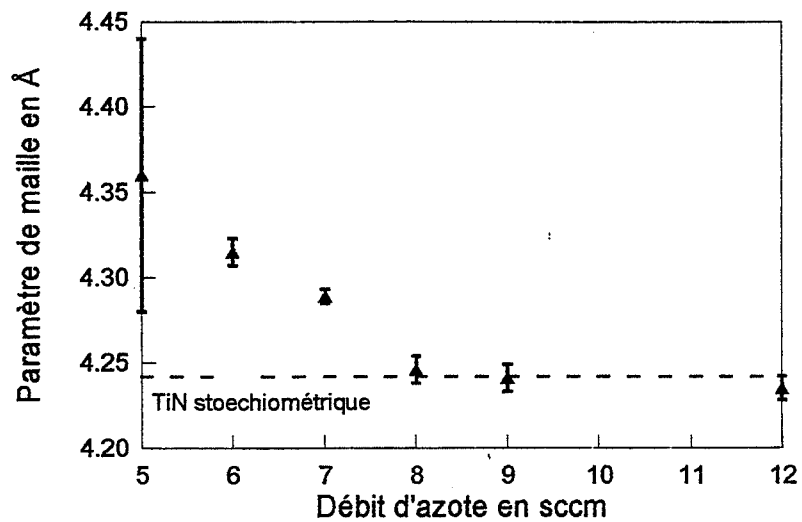


Figure IV-9 : Evolution du paramètre de maille de la phase TiN en fonction du débit d'azote.

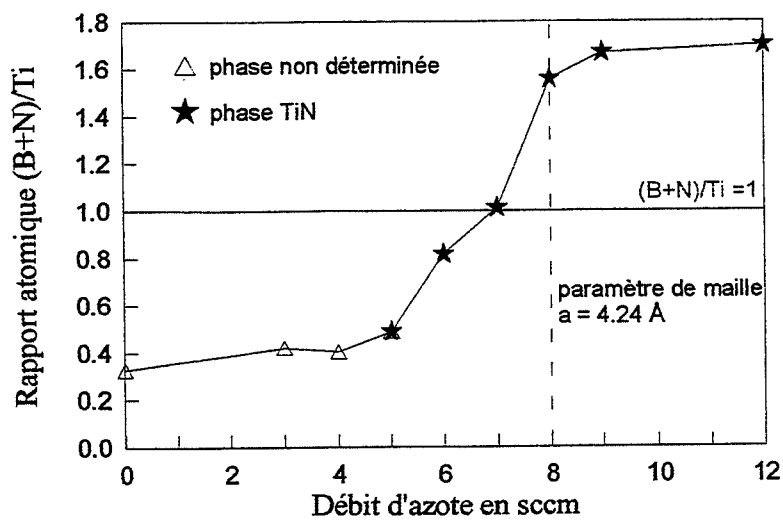


Figure IV-10 : Evolution du rapport atomique (B+N)/Ti en fonction du débit d'azote.

stable qu'à haute température [7], ou encore stabilisée par une certaine quantité d'azote [52]. Le paramètre de maille trouvé par Palty et al. [84] est de 4.26 Å. Le dernier diagramme binaire établi [71] ne mentionne plus la structure cubique pour la phase TiB mais une structure orthorhombique de type FeB.

La substitution du bore par l'azote semble permise par la configuration électronique des deux éléments : le bore peut accepter un électron de l'azote et ainsi obtenir la configuration électronique du carbone. Cette remarque est d'autant plus intéressante que le TiC est aussi un cristal ionique de structure type NaCl, de paramètre de maille 4.33 Å.

Lorsque la pression partielle d'azote augmente, le nombre d'atomes d'azote participant à la formation de la couche augmente. Les sites azotes sont alors occupés préférentiellement par l'azote. La substitution par le bore est plus faible entraînant une chute du paramètre de maille.

Vers 8 sccm d'azote, suffisamment d'atomes d'azote sont présents dans l'enceinte pour occuper tous les sites octaédriques. Le rapport atomique N/Ti est alors égal à 1. La maille cristalline est une maille TiN stoechiométrique, de paramètre de maille égal à 4.24 Å. Au-delà de ce débit, le fait d'augmenter la teneur en azote ne modifie plus la structure cristalline de la phase TiN : le paramètre de maille reste égal à 4.24 Å. Les rapports atomiques N/Ti et (B+N)/Ti se stabilisent. L'azote en excès, ne participant pas à la maille TiN, doit sans doute former un composé avec le bore, amorphe puisque non détecté par diffraction des RX.

Hypothèse sur la composition de la phase amorphe :

Pour les dépôts de 8 à 12 sccm, la phase TiN analysée semble stoechiométrique, en raison du paramètre de maille. Si on considère que tous les atomes de titane participent à la formation de la structure TiN, il est possible de déterminer la composition chimique de la phase amorphe :

8 sccm d'azote	12.8 % B	9 % N
9 sccm d'azote	13.4 % B	12.6 % N
12 sccm d'azote	12.2 % B	13.8 % N

D'après ces résultats, les atomes de bore et d'azote ne participant pas à la phase cristalline pourraient former un phase amorphe de type BN.

IV-2-2-2 Mise en évidence d'une seconde phase

Afin de mettre en évidence la présence d'une phase amorphe, la microscopie électronique en transmission a été utilisée sur les dépôts de 6 à 12 sccm d'azote.

Aucune présence de phase amorphe n'est révélée pour les dépôts élaborés à 6 et à 7 sccm d'azote. Toutefois, il n'est pas possible de conclure qu'elle n'existe pas. En effet, la fraction volumique de la phase amorphe pour ces dépôts peut être trop faible pour être détectée.

Les clichés de diffraction correspondant à ces deux dépôts sont présentés en photo IV-11 et photo IV-12. Les anneaux sont très larges pour le dépôt à 6 sccm en raison de la faible taille de grain de la phase diffractante. Ils sont mieux définis pour le dépôt à 7 sccm et correspondent à une phase de type TiN de paramètre de maille supérieur à celui de TiN stoechiométrique (le dépouillement d'un cliché de diffraction type sera présenté ultérieurement). Ces résultats concordent avec ceux de la diffraction des rayons X.

A partir de 8 sccm d'azote apparaissent des zones que l'on nommera "quasi-amorphes" aux cotés des zones cristallisées. Ces zones "quasi-amorphes" se retrouvent pour les dépôts élaborés à 9 et 12 sccm. Toutefois, elles ne sont pas présentes dans toutes les plages observables des lames minces. Elles restent très minoritaires par rapport aux domaines cristallisés. Une telle répartition a déjà été observée dans la littérature pour des composés Ti-Al-N avec, dans ce cas, une répartition de zones de TiN cristallisé et de zone de AlN amorphe [6]. La photo IV-13 est une image en champ sombre d'une zone montrant ces deux domaines, l'un cristallisé et l'autre "quasi-amorphe", pour le dépôt élaboré à 8 sccm. Les domaines "quasi-amorphes" s'étendent sur une centaine de nm.

Détaillons plus précisément les clichés de diffraction correspondant aux deux phases :

** phase cristalline*

La photo IV-14 correspond au diagramme de diffraction de la phase cristallisée.

Afin de détailler l'indexation d'un cliché de diffraction de la phase cristallisée, le cliché de diffraction est représenté schématiquement en figure IV-15.

La constante de caméra, $L\lambda$, étant connue et égale à 15.9 mm. Å, il est possible d'indexer les anneaux de diffraction. Les rayons des anneaux et les distances interréticulaires de la structure à étudier sont reliés par la relation suivante :

$$r_1 d_1 = r_2 d_2 = r_i d_i = L\lambda = 15.9 \text{ mm.Å}$$

Les rayons mesurés sont les suivants :

$r_1 = 6.5 \text{ mm}$	$r_4 = 12.5 \text{ mm}$
$r_2 = 7.5 \text{ mm}$	$r_5 = 13.0 \text{ mm}$
$r_3 = 10.5 \text{ mm}$	$r_6 = 15.0 \text{ mm}$

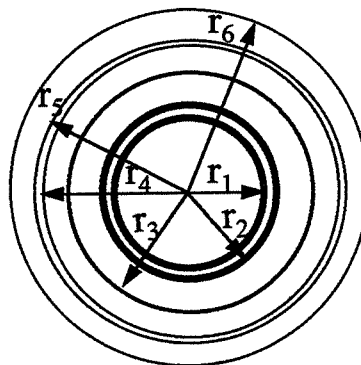


Figure IV-15 : Représentation schématique du cliché de diffraction de la structure TiN pour le dépôt élaboré à 8 sccm.

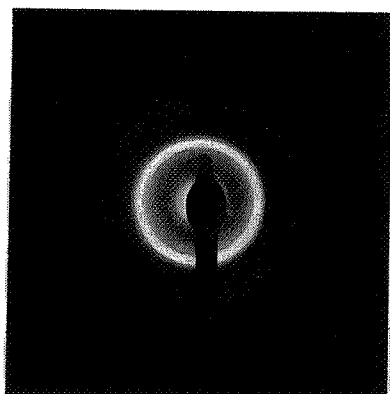


Figure IV-11 : Cliché de diffraction du dépôt élaboré à 6 sccm d'azote.

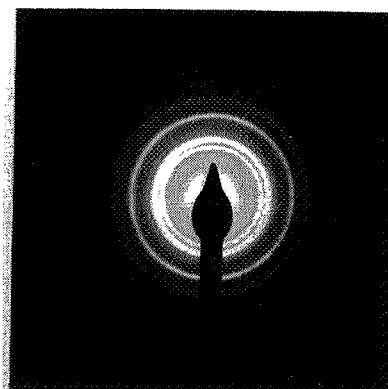
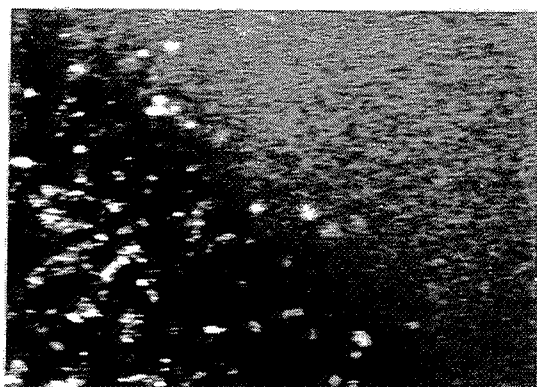


Figure IV-12 : Cliché de diffraction du dépôt élaboré à 7 sccm d'azote.



— 30 nm

Figure IV-13 : Image en champ sombre du dépôt élaboré à 8 sccm d'azote présentant un domaine cristallisé et l'autre "quasi-amorphe".

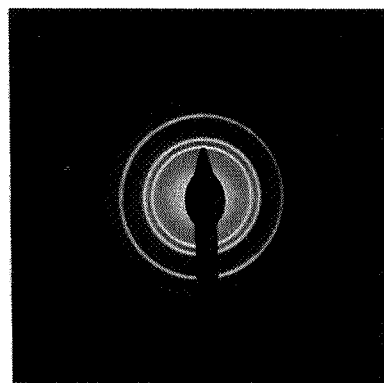


Figure IV-14 : Cliché de diffraction du dépôt élaboré à 8 sccm d'azote : phase cristalline.

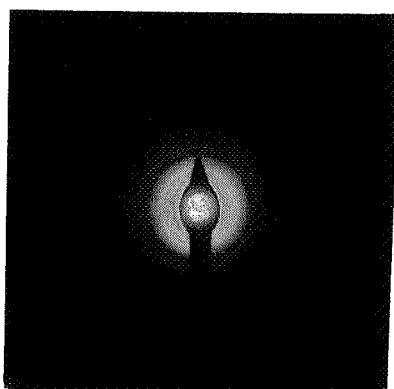


Figure IV-16 : Cliché de diffraction du dépôt élaboré à 8 sccm d'azote : phase "quasi-amorphe".

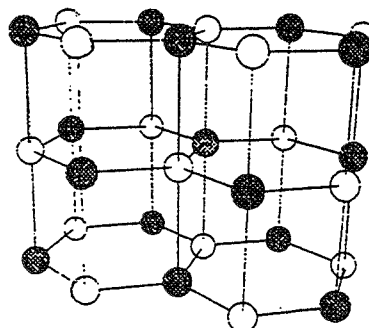


Figure IV-18 : Structure cristalline de la phase BN hexagonale.

Les distances interréticulaires expérimentales sont identiques aux valeurs théoriques pour le TiN. Le tableau ci-dessous rassemble ces différentes valeurs:

d _{exp} (Å)	d ₁ =2.45	d ₂ =2.12	d ₃ =1.50	d ₄ =1.28	d ₅ =1.22	d ₆ =1.06
dTiN(Å)	d ₍₁₁₁₎ =2.45	d ₍₂₀₀₎ =2.12	d ₍₂₂₀₎ =1.50	d ₍₃₁₁₎ =1.28	d ₍₂₂₂₎ =1.22	d ₍₄₀₀₎ =1.06

* phase "quasi-amorphe"

Le cliché de diffraction de la phase "quasi-amorphe" (photo IV-16) révèle la présence d'anneaux, démontrant que nous n'avons pas une structure amorphe. Il est typique d'une structure turbostratique, qui correspond à un réseau à deux dimensions [46]. Il n'existe pas d'ordre en trois dimensions. Pour ces structures particulières, deux types de diffraction apparaissent :

- diffraction classique,
- diffraction diffuse à deux dimensions. L'anneau n'est plus symétrique : son intensité chute rapidement quand on s'approche du centre du cliché et décroît graduellement quand on s'éloigne du centre.

Dans le cas d'une structure turbostratique, si les axes a et b sont contenus dans le réseau à 2 dimensions et que l'axe c y est perpendiculaire, alors les diffractions cristallines se produisent pour les plan (00l) alors que les diffractions diffuse apparaissent pour les plans (hk0). Aucune diffraction n'est observée pour les plans (hkl) en général [46].

Afin de détailler l'indexation de ces anneaux, le cliché de diffraction est représenté schématiquement en figure IV-17.

Le premier anneau présente une intensité forte en son milieu : il représente la diffraction cristalline classique. Le second anneau est très large et l'intensité est forte près de la tâche centrale. Il correspond à diffraction diffuse. Il en est de même pour le troisième anneau.

Tout comme précédemment, grâce à la constante de caméra, il est possible de relier les rayons des anneaux de diffraction aux distances interréticulaires.

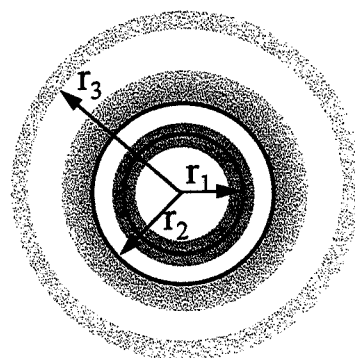


Figure IV-17 : Représentation schématique du cliché de diffraction de la structure turbostratique pour le dépôt élaboré à 8 sccm d'azote.

			h-BN (fiche JCPDS n° 34-421)
$r_1 = 5 \text{ mm}$	d'où	$d_1 = 3.34 \text{ \AA}$	$d_{(002)} = 3.3281 \text{ \AA}$
$r_2 = 7.5 \text{ mm}$		$d_2 = 2.12 \text{ \AA}$	$d_{(100)} = 2.1693 \text{ \AA}$
$r_3 = 13 \text{ mm}$		$d_3 = 1.22 \text{ \AA}$	$d_{(110)} = 1.2521 \text{ \AA}$

Les distances interréticulaires obtenues correspondent à une structure turbostratique de la phase h-BN. C'est une structure en feuillet contenant les directions a et b et ne possédant plus d'empilement régulier selon la direction c. La structure cristalline h-BN est représentée figure IV-18.

La présence des phases TiN et h-BN de structure turbostratique est généralisable aux dépôts élaborés à des débits supérieurs à 8 sccm. Il n'a pas été cependant possible d'estimer l'évolution de la fraction volumique de la phase "quasi-amorphe" avec le débit d'azote en raison des faibles zones observables.

Il faut cependant noter que l'abrasion ionique utilisée pour la préparation des lames minces pourrait être à l'origine de la présence de la structure turbostratique. En effet, le bombardement ionique peut transformer une structure nanocristalline à 3 dimensions en une structure à 2 dimensions [85].

Une question reste cependant posée : pourquoi la phase h-BN de structure turbostratique n'a pu être identifiée par diffraction des rayons X ? Grâce aux résultats de MET, il est possible d'apporter des éléments de réponse :

- les distances interréticulaires mesurées par MET permettent de calculer les positions des pics de diffraction (λ_{Cu}) :

$$2\theta_{002} = 26.68^\circ, 2\theta_{100} = 42.64^\circ \text{ et } 2\theta_{110} = 78.38^\circ.$$

Les deux derniers plans diffractent dans le même domaine angulaire que le TiN. Seul le pic (002) serait suffisamment éloigné des pics du TiN pour être mis en évidence,

- la fraction volumique de la phase "quasi-amorphe" est faible et ses pics sont larges, rendant sa détection délicate,
- le coefficient d'absorption d'une couche BN pour les rayons X est très faible. Les rayons X pénètrent profondément dans ce matériau. Or, la couche analysée a une épaisseur de 10 μm . L'intensité diffractée correspondant à la phase BN est très faible.

Le pourcentage d'argon incorporé dans le dépôt lors de l'élaboration dépend de la cristallisation de la couche. En effet, les dépôts amorphes peuvent incorporer plus d'atomes

d'argon que des dépôts cristallisés en raison de leur plus grande concentration de sites possibles d'accommodation [32].

Pour nos revêtements Ti-B-N, le pourcentage d'argon suit bien l'évolution cristalline des couches en fonction du débit d'azote. Au-dessous de 5 sccm d'azote, les couches sont peu cristallisées et contiennent de l'ordre de 0.9 % at. Ar. La teneur en argon chute lorsque la phase TiN seule apparaît (0.4 % at. Ar). Au-dessus de 7 sccm, la teneur en argon croît et se stabilise à vers 8 sccm à 0.7 -0.8 % at. Ar. Cette évolution peut être directement corrélée à la présence de la phase "quasi-amorphe".

IV-2-2-3 Evolution de la taille des grains

Les images en champ sombre de MET permettent d'évaluer l'évolution de la taille de grains en fonction du débit d'azote. Entre 7 et 12 sccm d'azote, la taille des cristallites ne semble pas évoluer (photo IV-19). Elle est estimée entre 5 et 10 nm. Cette estimation est délicate puisque l'intensité diffractée intègre l'épaisseur de la lame mince. Elle peut alors être due à plusieurs grains contenus dans cette épaisseur.

Seul le dépôt élaboré à 6 sccm d'azote présente une taille de grains très différente. La photo IV-20 en champ sombre prise dans les mêmes conditions que pour les dépôts précédents ne révèle pas de grains. Seule une photo en champ clair et à fort grossissement permet d'estimer la taille de grain à 2 nm (photo IV-21).

Des essais d'observation du dépôt à 6 sccm en haute résolution ont été faits. Cependant, de par la faible distance interréticulaire de la phase cristalline ($d_{111} = 2.49 \text{ \AA}$ et $d_{200} = 2.16 \text{ \AA}$) et en raison de la résolution théorique du microscope utilisé (2 $\text{\AA}$), il n'a pas été possible d'obtenir une image en haute résolution pour le dépôt 6 sccm.

Le bore est un dopant souvent utilisé en élaboration pour son effet inhibiteur de nucléation. D'autre part, il stabilise un état amorphe [86]. Les présents résultats confirment cette influence puisque la phase de type TiN contenant le plus de bore (6 sccm) correspond à la taille de cristallite la plus fine.

Les tailles de cristallites déterminées cette fois par diffraction X sont présentées dans le tableau ci-dessous. Elles sont surestimées par rapport à celle obtenues par MET. Ces résultats pourraient être expliqués par plusieurs effets :

- possibilité de superpositions de phases amorphes ou non,
- hétérogénéité de composition [49]
- superposition de pics larges.

Dépôt (sccm)	6	7	8	9	12
Taille en nm	40	35	27	32	43

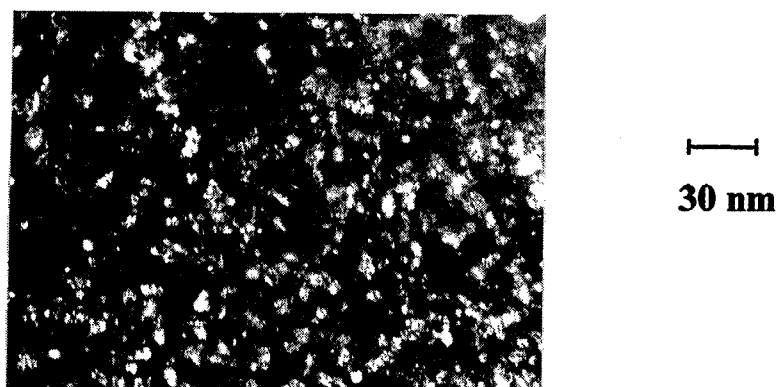


Figure IV-19 : Image en champ sombre de la phase TiN du dépôt élaboré à 9 sccm d'azote.

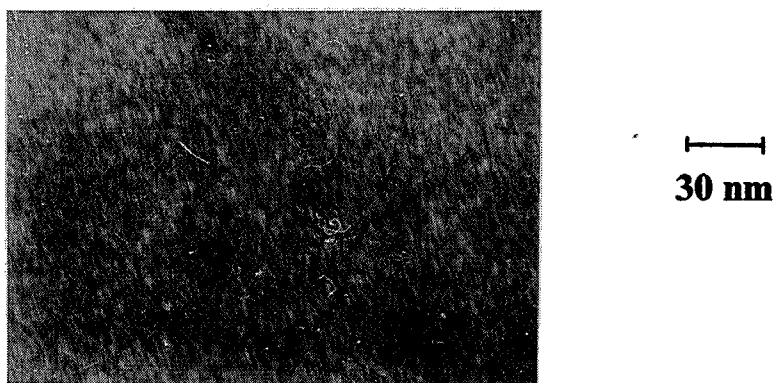


Figure IV-20 : Image en champ sombre de la phase TiN du dépôt élaboré à 6 sccm d'azote.

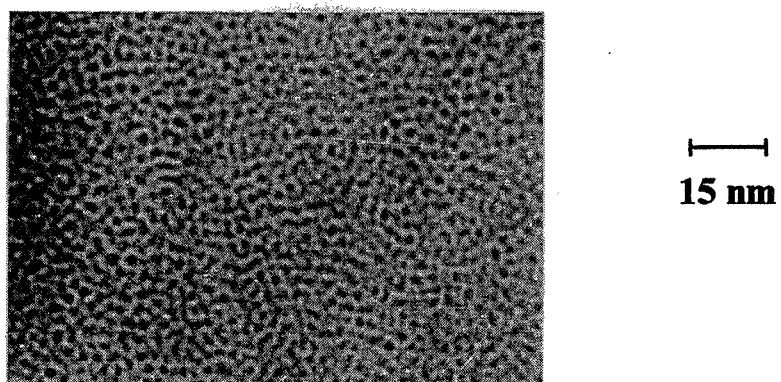


Figure IV-21 : Image en champ clair de la phase TiN du dépôt élaboré à 6 sccm d'azote.

IV-2-2-4 Liaisons chimiques déterminées par ESCA

Les résultats détaillés ainsi que les spectres des analyses ESCA sur les dépôts élaborés à 6, 7 et 8 sccm d'azote sont reportés annexe B. Seul le pic B 1s apporte des renseignements intéressants. Deux types de liaisons sont présentes pour l'élément bore : liaison B-Ti et liaison B-N. Le pourcentage de l'une par rapport à l'autre en fonction du débit d'azote est présenté dans le tableau ci-contre :

Abrasion	B-Ti	B-N
6 sccm d'azote	80 % 186.9 eV	20 % 190.0 eV
7 sccm d'azote	60 % 186.75 eV	40 % 189.45 eV
8 sccm d'azote	30 % 186.6 eV	70 % 189.9 eV

En tenant compte des résultats de diffractions des rayons X et de MET, les analyses ESCA permettent de confirmer les hypothèses avancées tout au long de ce chapitre :

- le bore est en substitution dans la maille TiN pour les dépôts 6 et 7 (présence de liaisons B-Ti)
- le pourcentage de bore incorporé dans la maille TiN diminue quand la teneur en azote dans les dépôts augmente,
- la seconde phase est une phase BN.

La couche à 8 sccm d'azote présente encore des liaisons B-Ti. Or, il n'existe plus de bore en substitution dans la maille TiN puisque le paramètre de maille TiN est celui du TiN massif stoechiométrique. De même, ces liaisons B-Ti ne semblent pas être présentes dans la phase "quasi-amorphe". Seule une étude en STEM permettrait de comprendre ces résultats. Nous reviendrons plus loin sur la présence de ces liaisons.

IV-2-2-5 Degré d'ordre du dépôt 6 sccm

Le dépôt 6 sccm apparaît comme une solution solide de substitution de bore dans TiN . Son degré d'ordre est directement relié à la position respective des atomes de bore et d'azote dans la maille cristalline. En considérant que tous les sites de titane sont occupés à 100 % par des atomes de titane et que les sites octaédriques sont préférentiellement occupés par rapport aux sites tétraédriques, la maille peut être décrite par $\text{Ti}_4\text{B}_{1.32}\text{N}_{1.95}$: 33 % des sites octaédriques sont occupés par du bore, 48.75 % par de l'azote et 18.25 % sont lacunaires.

La figure IV-22 ci-contre donne un exemple de maille Ti-B-N possible.

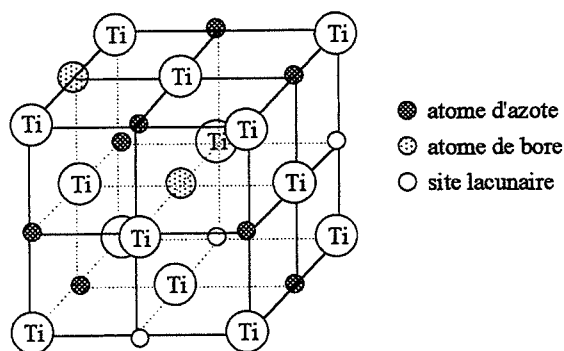


Figure IV-22 : Configuration possible de la maille Ti-B-N.

Si la solution solide est ordonnée, des plans de diffractions supplémentaires peuvent apparaître. Ces pics sont appelés pics de surstructure. Les calculs de l'intensité des pics de surstructure sont développés en annexe A. Ils montrent que, pour le dépôt à 6 sccm d'azote, les pics de surstructure ont une intensité faible en raison de la faible différence des facteurs de diffusion atomiques du bore et de l'azote. Il n'est donc pas possible de conclure si la solution solide est ordonnée ou désordonnée.

IV-2-2-6 Texture

Nous avons vu au chapitre III que généralement les dépôts PVD sont texturés selon les plans denses de la structure cristalline, d'énergie de surface la plus faible. Nous avons relevé que pour les revêtements de TiN , la texture est de type (111), qui correspond au plan dense de la structure cfc compacte formés par les atomes de titane.

Les dépôts de 5 à 7 sccm d'azote présentent une texture fibre selon le plan (100), correspondant au plan dense de la structure B1. A partir de 8 sccm d'azote, une composante (111) apparaît. La composante (100) est maintenue mais très faible. Nos résultats expérimentaux sont en accord avec ceux de la littérature : la texture (111) est observée pour les dépôts pour lesquels la phase TiN stoechiométrique a été analysée par diffraction X.

La figure IV-23 présente quelques figures de pôle correspondant à ces dépôts texturés. Les textures sont généralement centrosymétriques, ce qui peut s'expliquer par la croissance colonnaire des dépôts. Le dépôt élaboré à 6 sccm d'azote présente toutefois une texture décentrée

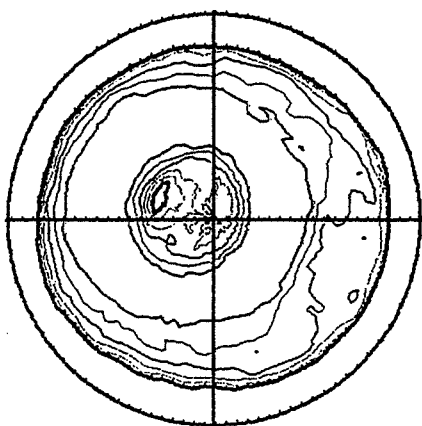


Figure IV-23a : Figure de pôle (100) du dépôt à 6 sccm d'azote.

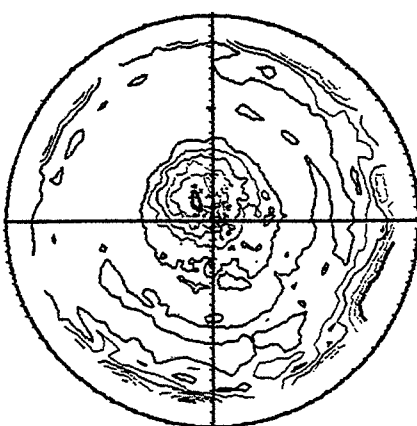


Figure IV-23b : Figure de pôle (111) du dépôt à 8 sccm d'azote.

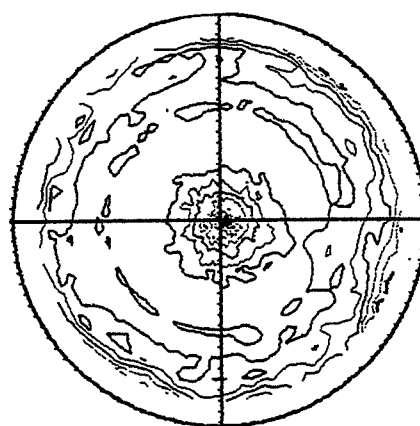


Figure IV-23c : Figure de pôle (111) du dépôt à 12 sccm d'azote

Cette évolution de texture a été observée par Schneider et al. [87] et Strüber et al. [88] pour les dépôts TiCN : la texture de leur dépôts est selon le plan (111) pour un dépôt TiN sans carbone et évolue vers une texture (100) quand le pourcentage atomique de carbone augmente. De même, Eigenmann et al. [89] obtiennent une texture (100) pour un dépôt de TiC.

Le passage d'une composante (111) à (100) en présence de bore en solution solide dans TiN (ou de carbone dans TiN pour les couches TiCN), pourrait être attribué à une plus grande mobilité des adatoms de B (et de C) en comparaison aux adatoms de N. La mobilité des adatoms dépend de leur énergie mais aussi des interactions des adatoms avec la couche. Les conditions de pulvérisation étant proches, les énergies des adatoms sont supposées constantes quand le débit d'azote varie. Cependant, l'énergie de liaison des adatoms avec la surface varie. Quelques énergies de liaisons sont données :

Ti-B = 276 kJ/mole ; **Ti-N** = 476 kJ/mole ; **Ti-C** = 423 kJ/mole ; **B-N** = 389 kJ/mole

Il semblerait donc que les énergies de liaisons Ti-N soient plus élevées que celles des liaisons Ti-C et Ti-B, ce qui permettrait d'expliquer la plus faible mobilité des adatoms de N, bien que sa température de fusion soit la plus faible ($T_fB = 2030\text{ C}$, $T_fC = 3727\text{ C}$, $T_fN = -210\text{ °C}$).

Les résultats des analyses microstructurales sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Propriétés Dépôts	phases détectées (RX + MET)	paramètre de maille (RX)	taille des cristallites (MET)	textures (RX)	liaisons chimiques (ESCA)
5 sccm d'azote	type TiN	$a_5 > a_{TiN}$	-	(100)	
6 sccm d'azote	type TiN	$a_6 > a_{TiN}$	~ 2 nm	(100)	80 % B-Ti 20 % B-N
7 sccm d'azote	type TiN	$a_7 > a_{TiN}$	5-10 nm	(100)	60 % B-Ti 40 % B-N
8 sccm d'azote	TiN + h-BN turbostratique	$a_8 = a_{TiN}$	5-10 nm	(111) et (100) faible	30 % B-Ti 70 % B-N
9 sccm d'azote	TiN + h-BN turbostratique	$a_9 = a_{TiN}$	—	(111)	—
12 sccm d'azote	TiN + h-BN turbostratique	$a_{12} = a_{TiN}$	—	(111)	—

IV-2-3 CONTRAINTES INTERNES

En raison de la texture fibre très marquée des dépôts, seul le pic (220) est exploitable pour les mesures de contraintes internes par diffraction des rayons X. Cette caractérisation

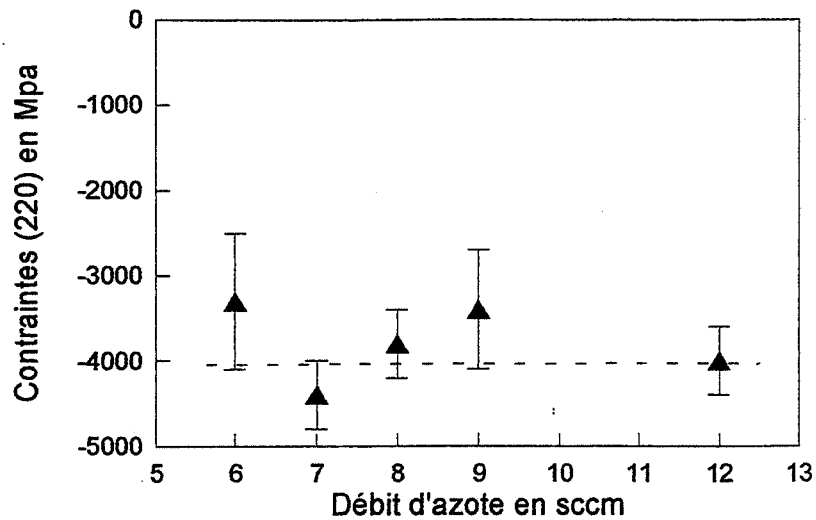


Figure IV-24 : Evolution des contraintes internes en fonction du débit d'azote.

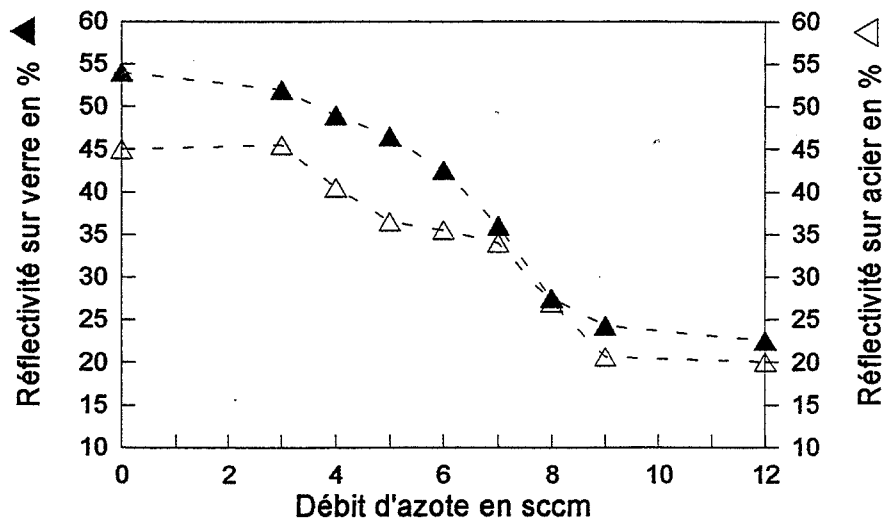


Figure IV-25 : Evolution de la réflectivité des dépôts sur substrat en verre et en acier en fonction du débit d'azote.

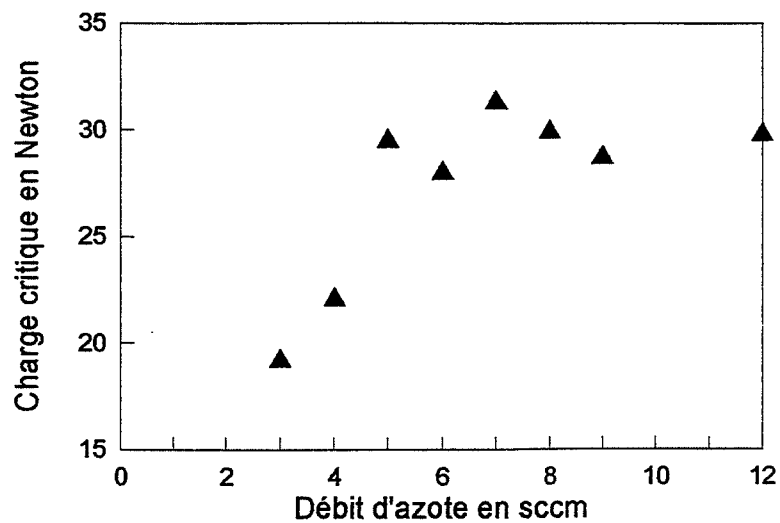


Figure IV-26 : Evolution de la charge critique en Newton en fonction du débit d'azote.

nécessite la connaissance du module d'Young et du coefficient de Poisson du TiN. Les valeurs données par la littérature se situent entre 400 GPa et 640 GPa pour E , et entre 0.2 et 0.3 pour ν [90, 91]. Nous avons caractérisé le module d'Young des dépôts par microindentation sous 20 g dont les résultats sont les suivants :

6 sccm d'azote	$E = (420 \pm 60) \text{ GPa}$
7 sccm d'azote	$E = (400 \pm 50) \text{ GPa}$
8 sccm d'azote	$E = (320 \pm 20) \text{ GPa}$

On note une diminution du module d'Young dès 7 sccm d'azote, en raison de la présence de la phase BN. Pour nos déterminations des contraintes, nous utilisons $E = 400 \text{ GPa}$ et $\nu = 0.2$. Les contraintes sont présentées figure IV-24 en fonction du débit d'azote.

Les contraintes n'évoluent pas en fonction du débit d'azote. Seule la pression partielle d'azote varie d'un dépôt à l'autre. L'épaisseur du dépôt ainsi que le bombardement ionique sont constants quel que soit le débit d'azote. Les contraintes sont mesurées plus d'un mois après l'élaboration du dépôt. Une relaxation de contrainte a donc pu se produire.

Les contraintes mesurées sont élevées mais de compression. Elles peuvent avoir un effet positif sur la propagation des fissures si toutefois l'adhérence au substrat n'est pas détériorée.

IV-2-4 PROPRIETES OPTIQUES

La figure IV-25 présente l'évolution de la réflectivité des dépôts de $0.25 \mu\text{m}$ sur substrat en verre et de $10 \mu\text{m}$ sur substrat XC38 en fonction du débit d'azote. Jusqu'à 7 sccm d'azote, la réflectivité sur substrat acier est plus faible que celle sur substrat en verre. Cette différence de réflectivité est attribuée à la rugosité de surface. A partir de 7 sccm d'azote, la morphologie de surface est améliorée, les courbes de réflectivité étant confondues.

Notons que la morphologie de ces dépôts ne peut être quantifiée par l'observation des cryofractures. Les dépôts étant très denses, il est difficile de comparer les morphologies.

IV-2-5 PROPRIETES MECANIQUES

L'adhérence des dépôts, leur dureté, leur comportement tribologique et leur ténacité sont étudiés en fonction du débit d'azote.

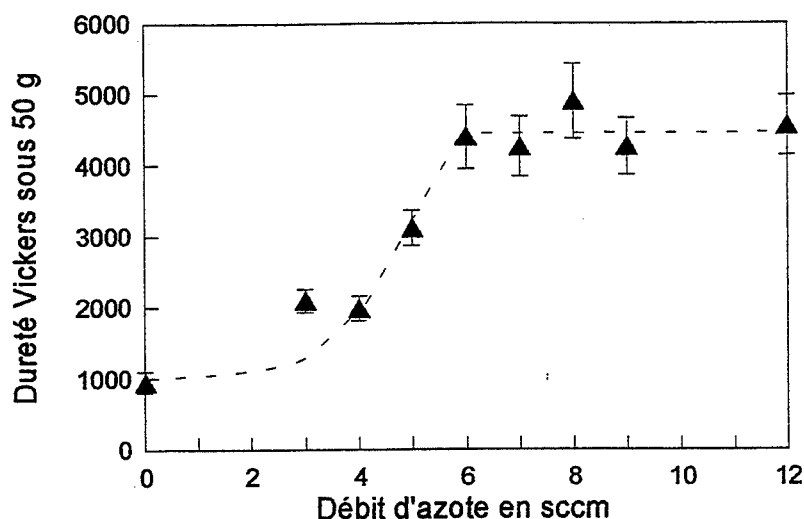


Figure IV-27a : Evolution de la dureté Vickers sous 50 g en fonction du débit d'azote.

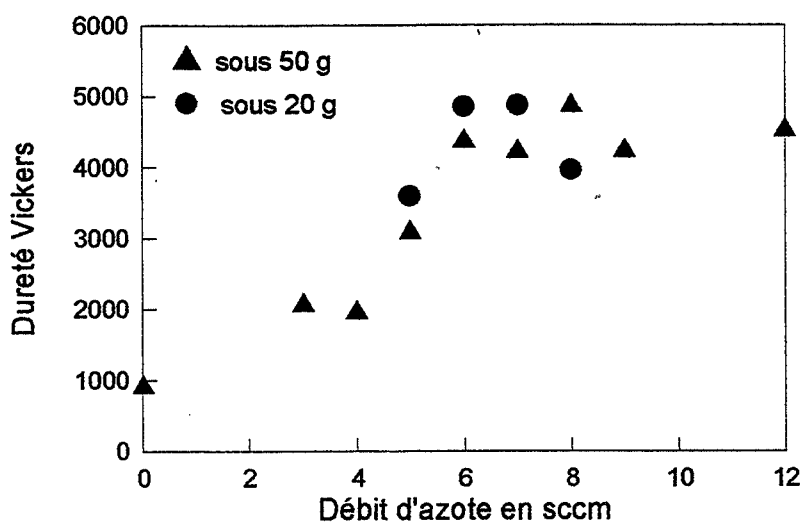


Figure IV-27b : Dureté Vickers sous 50 g et 20 g en fonction du débit d'azote.

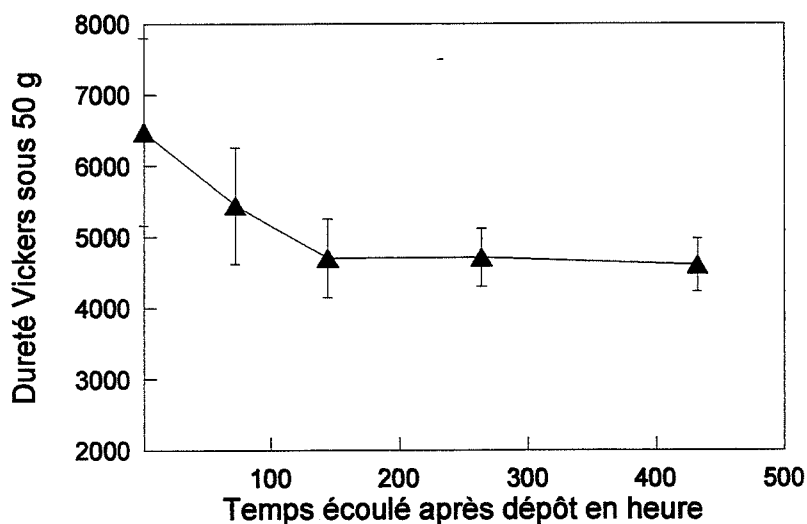


Figure IV-28 : Evolution de la dureté Vickers d'un dépôt élaboré à 7.7 sccm d'azote en fonction du temps après élaboration.

IV-2-5-1 Scratch-test

Le dépôt élaboré sans azote est à séparer des autres dépôts : de par sa composition, il présente un caractère métallique, de rupture ductile. L'essai de la rayure n'est pas adapté à un tel matériau.

Tous les autres revêtements présentent un faciès de rupture cohésive, caractéristique d'une bonne adhérence sur substrats métalliques. La taille des écailles est comprise entre 100 et 200 μm pour tous les dépôts. La charge critique augmente jusqu'à 5 sccm d'azote, débit à partir duquel la charge critique atteint une valeur constante (figure IV-26). Le scratch-test ne révèle pas de différence entre les dépôts établis de 5 à 12 sccm.

IV-2-5-2 Dureté

L'évolution de la dureté en fonction du débit d'azote est présentée figure IV-27a . La dureté augmente jusqu'à 6 sccm où elle atteint un palier. La dureté est de l'ordre de 4000 Hv pour les dépôts de 6 à 12 sccm. La figure IV-27b présente la dureté obtenue à partir de la microindentation instrumentée sous 20 g (obtenue lors des mesures de module d'Young). Les valeurs sont identiques à celles obtenues sous 50 g, confirmant la morphologie dense des dépôts de 6 à 12 sccm. Par comparaison, la dureté d'un dépôt de TiN du commerce est de l'ordre de 2600 Hv.

Les dépôts élaborés à des débits supérieurs à 7 sccm d'azote montrent une évolution de la dureté au cours du temps écoulé après élaboration. L'exemple d'un dépôt élaboré à 7.7 sccm est donné figure IV-28. La dureté chute de 10 % en 3 jours et de 30 % en 6 jours, puis se stabilise. On retrouve cette dernière valeur lors de mesures de dureté effectuées quelques mois après l'élaboration.

Des évolutions identiques ont été observées pour les dépôts présentant la phase "quasi-amorphe". Le système doit évoluer de façon à minimiser l'énergie de surface des deux phases en présence avec coalescence de microporosité et relaxation des contraintes par diffusion aux joints de grains. La relaxation des contraintes n'a pas été quantifiable, les mesures de contraintes durant 48 heures pour nos dépôts.

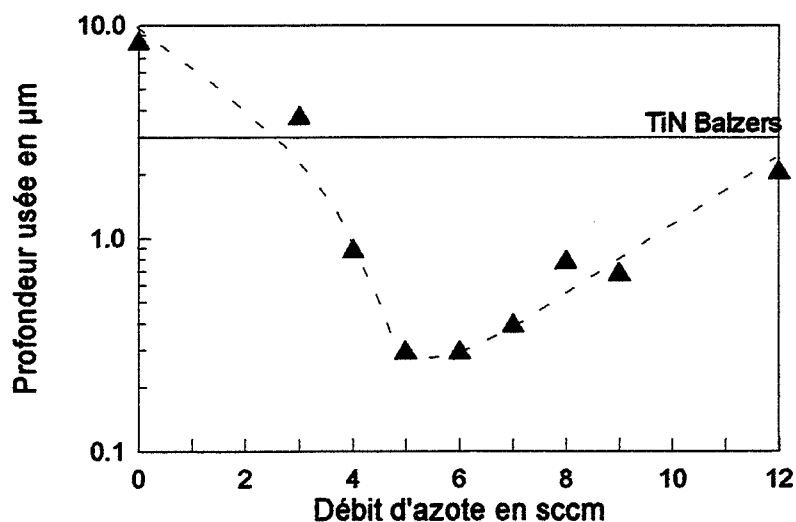


Figure IV-29 : Evolution de la profondeur usée en fonction du débit d'azote.

Dépôts	Pion 100C6				Pion AS7G			
	f à 300 tr.	f à 500 tr.	Taux d'usure $\mu\text{m}^3/\text{m}$	Usure disque	f à 300 tr.	f à 500 tr.	Taux d'usure $\mu\text{m}^3/\text{m}$	Usure disque
0 sccm N ₂	0.73	0.78	54800	0.1 µm	0.43	0.49	485000	collage
3 sccm N ₂	0.72	0.72	14300	aucune	0.65	0.62	591000	collage
6 sccm N ₂	0.69	0.36	93400	aucune	0.64	0.63	855000	collage
9 sccm N ₂	0.92	0.92	25400	0.3 µm	0.71	0.76	293000	collage
TiN Balzers	0.62	0.69	-	débris pion	-	-	-	-

Tableau IV-30 : Résultats expérimentaux du tribomètre pion-disque.

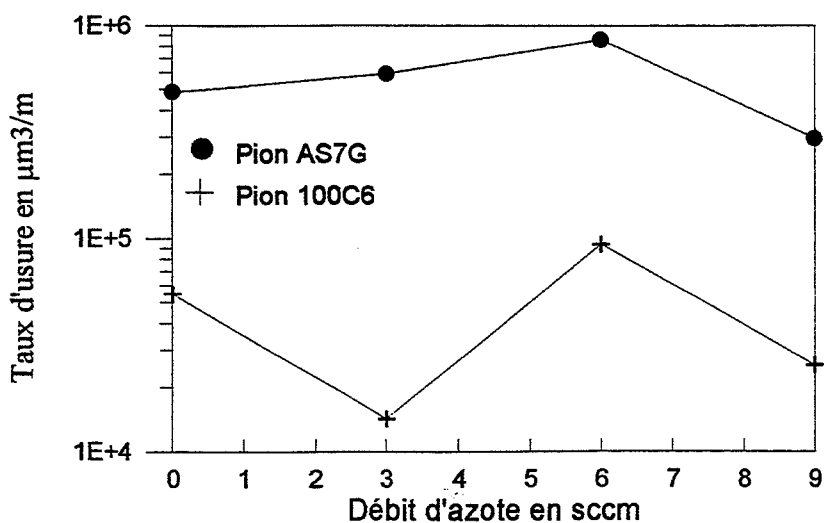


Figure IV-31 : Evolution du taux d'usure en fonction du débit d'azote

IV-2-5-3 Résistance à l'usure abrasive

La résistance à l'usure abrasive est présentée en figure IV-29 en fonction du débit d'azote. Elle augmente quand le débit croît de 0 à 6 sccm. Le minimum de profondeur usée est atteint pour les dépôts élaborés vers 5-6 sccm. Au-delà de ces débits, la résistance à l'usure diminue. A 12 sccm d'azote, elle est proche de la valeur du TiN.

Ces tests montrent que, bien que les dépôts élaborés de 5 à 12 sccm d'azote aient la même dureté, leur résistance à l'usure abrasive est très différente. Elle se dégrade pour les revêtements présentant la phase "quasi-amorphe". La température au contact bague/plan est peut-être suffisamment élevée pour oxyder le BN en B₂O₃, lui-même très hygroscopique [92, 93]. Ces réactions chimiques pourraient ainsi expliquer la chute de la résistance à l'usure. Ce test n'est donc pas un test d'usure abrasive pure.

IV-2-6-4 Tests pion-disque

De façon à quantifier les propriétés tribologiques des revêtements en fonction du débit d'azote, nous avons utilisé un tribomètre pion-disque. Un pion en 100C6 et AS7G (Aluminium avec 7 % de Si) frottent pendant 500 tr. à raison de 6 tr.min⁻¹ contre un disque en 35CD4 revêtu de Ti-B-N. La charge normale appliquée est de 1 N. Plusieurs paramètres sont alors accessibles à l'issue du test :

- usure de la couche déterminée par profilométrie,
- le taux d'usure du pion, rapport du volume usé du pion sur la distance parcourue,
- le coefficient de frottement $f = \frac{F_T}{F_N}$, avec F_N la force normale et F_T la force tangentielle.

Les résultats sont présentés tableau IV-30 et figure IV-31.

Face au pion en acier, les dépôts s'usent très peu. Le pion montre une usure importante. Le taux d'usure est maximal face au dépôt élaboré à 6 sccm d'azote. Le coefficient de frottement est élevé mais il est du même ordre de grandeur que celui obtenu avec le dépôt TiN. On note toutefois une chute de ce coefficient pour le dépôt à 6 sccm à partir de 400 tr.

Pour l'essai avec le pion en aluminium, l'usure du pion est très élevée. Là encore, face au dépôt à 6 sccm le taux d'usure est le plus élevé. Le profil de la trace du pion sur le disque montre un phénomène de collage des débris du pion sur la piste. La nature chimique des contacts est alors modifiée, le frottement est aluminium/aluminium, très défavorable.

Comparé au dépôt élaboré à 9 sccm de même dureté, le dépôt à 6 sccm présente des coefficients de frottement les plus faibles. La présence de la phase "quasi-amorphe" dans le

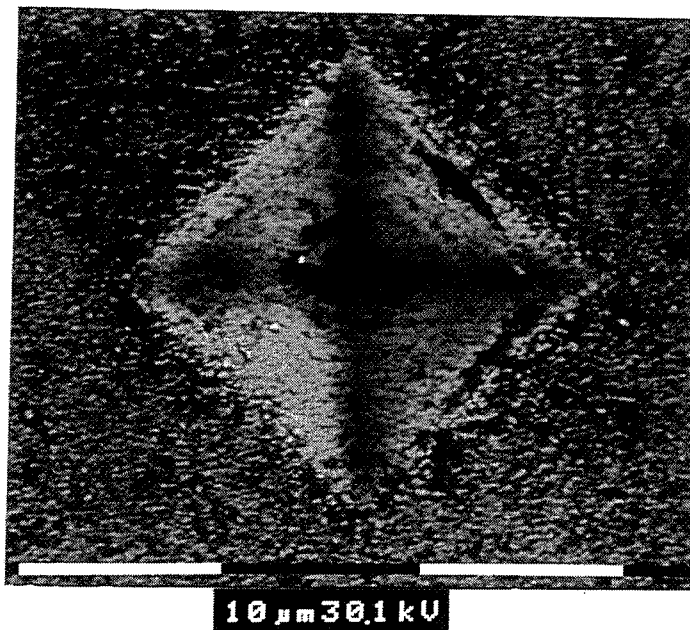


Figure IV-32a : Empreinte sous 300 g du dépôt élaboré à 6 sccm d'azote.

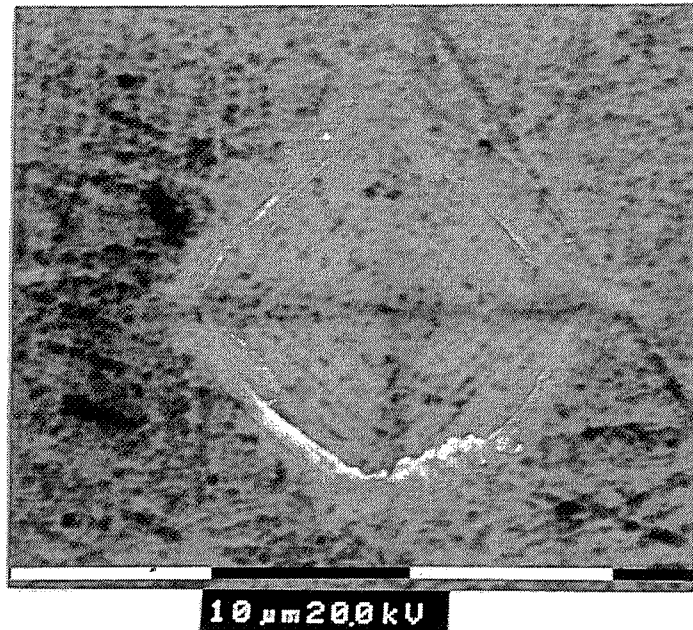


Figure IV-32b : Empreinte sous 300 g du dépôt élaboré à 7 sccm d'azote.

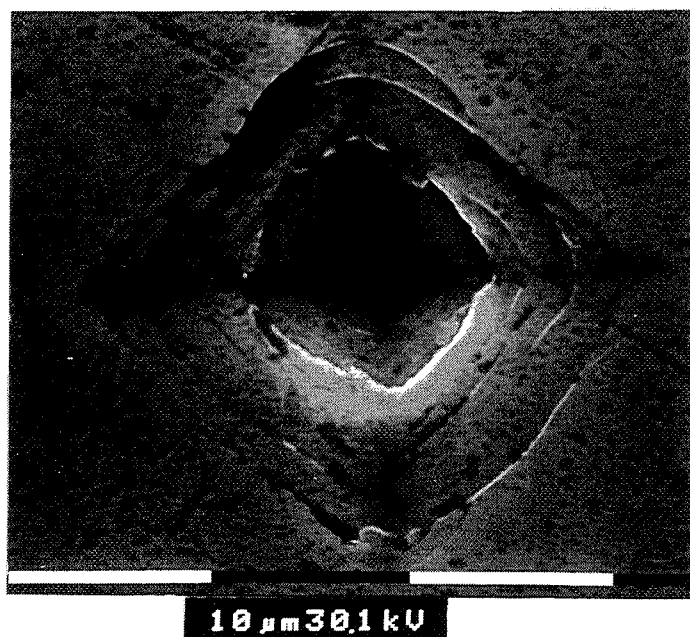


Figure IV-32c : Empreinte sous 300 g du dépôt élaboré à 8 sccm d'azote.

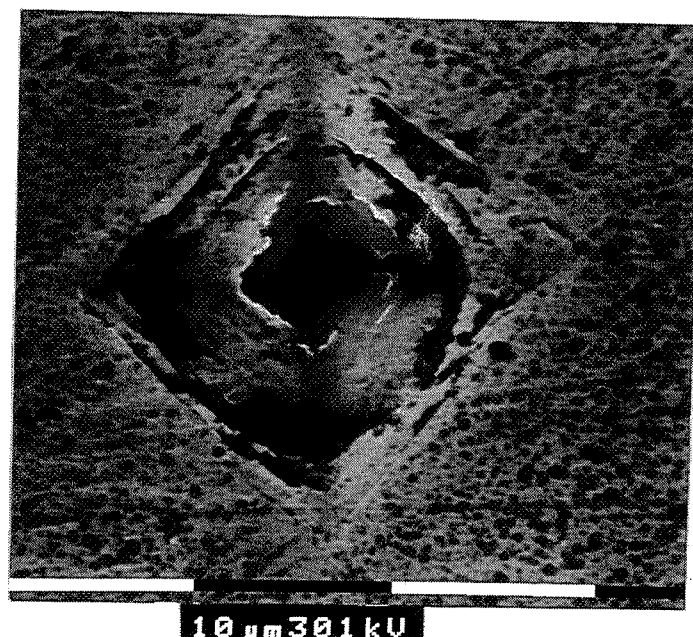


Figure IV-32d : Empreinte sous 300 g du dépôt élaboré à 9 sccm d'azote.

revêtement semble détériorer les propriétés tribologiques des dépôts Ti-B-N. Compte tenu de la structure turbostratique de la phase h-BN, une amélioration du coefficient de frottement était attendue pour les dépôts contenant cette phase. Cependant, de par sa faible fraction volumique, son effet sur le coefficient de frottement n'a pu être mis en évidence lors de ce test tribologique.

Les analyses ESCA ayant montré la présence de BN en surface, une oxydation de la surface n'est pas à exclure. Des essais sous vide seraient à effectuer pour justifier du rôle de l'humidité ambiante dans le comportement tribologique des dépôts.

IV-2-5-5 Evolution de la ténacité des dépôts

Une des propriétés importantes que doit posséder un revêtement dur pour outil de coupe est une ténacité élevée. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les mesures de ténacité sur des revêtements de 10 μm sont délicates. De façon à comparer la fragilité des dépôts de manière qualitative, des indentations sous 300 g sont effectuées pour les dépôts 6 à 12 sccm d'azote. Ces dépôts ont été caractérisés comme ayant la même dureté, les mêmes contraintes internes ainsi que la même épaisseur, il est alors possible de comparer les empreintes d'indentation entre elles.

Les observations au MEB sont présentées figure IV-32. Elles montrent une apparition de fissures dans l'empreinte pour les dépôts 8, 9 et 12 sccm, alors qu'elles sont inexistantes pour les dépôts 6 et 7. Les couches présentant une phase "quasi-amorphe" observée au MET, c'est à dire de fraction volumique relativement importante, semblent plus fragiles. La fragilité des matériaux amorphes par rapport aux polycristallins est bien connue, en raison de l'absence des joints de grain qui gênent la propagation des fissures.

La fragilité des dépôts contenant la phase "quasi-amorphe" pourrait aussi être à l'origine de la perte de résistance à l'usure de ces matériaux.

IV-2-6 PROPRIETES ELECTRIQUES

La figure IV-33 présente l'évolution de la résistivité en fonction du débit d'azote. La résistivité est faible pour le dépôt établi sans azote. Ce résultat est compatible avec les résultats du scratch-test montrant une rupture ductile en raison de son fort caractère métallique. puis la

résistivité augmente jusqu'à 4 sccm. Le caractère métallique du dépôt diminue quand la teneur en azote augmente.

La résistivité présente un minimum vers 5-6 sccm. Elle est toutefois plus élevée que celle d'un dépôt TiN stoechiométrique. Or, les résultats de la littérature montrent que la résistivité des dépôts TiN dépend de leur rapport N/Ti et de leur morphologie. Elle se situe entre 18 et 120 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [80].

Puis la résistivité augmente de 7 à 12 sccm. Cette évolution pourrait s'expliquer par la présence de la phase "quasi-amorphe" BN isolante, dont la fraction volumique doit augmenter de 8 à 12 sccm.

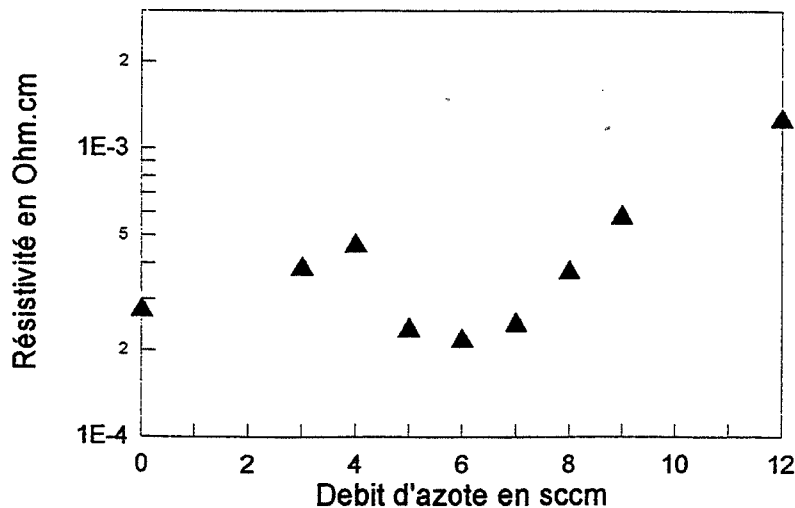


Figure IV-33 : Evolution de la résistivité en fonction du débit d'azote.

Conclusion

A travers l'étude de la microstructure et des propriétés macroscopiques des dépôts Ti-B-N, il nous a été possible de mieux comprendre les résultats obtenus en copulvérisation : il existe un large domaine de composition pour lequel une phase métastable TiBN apparaît, de structure NaCl. Ces dépôts sont caractérisés par diffraction RX comme une phase de type TiN, de paramètre de maille supérieur à celui de TiN stoechiométrique et de rapport atomique (B+N)/Ti inférieur à 1.

Lorsque la teneur en azote augmente, le bore n'est plus en substitution dans la maille TiN mais forme un composé BN "quasi-amorphe".

La couche élaborée à 6 sccm d'azote paraît posséder la composition chimique idéale pour l'application de revêtement d'outils de coupe : il présente une dureté, une ténacité et une résistance à l'usure abrasive élevées, propriétés recherchées dans le cadre de cette étude.

Pour les dépôts élaborés de 8 à 12 sccm d'azote, la présence de la phase "quasi-amorphe" BN entraîne une diminution de la résistance à l'usure abrasive et une augmentation de la fragilité des dépôts. Ces revêtements, bien que très durs, présentent un intérêt plus faible que le dépôt élaboré à 6 sccm d'azote.

Pour les parties suivantes de ce travail, nous maintenons la composition chimique constante en élaborant les dépôts à 6 sccm d'azote, dans le but cette fois-ci d'étudier l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés de nos dépôts.

COMPOSITION CHIMIQUE DES DEPOTS ETABLIS EN MODE DYNAMIQUE

Ib (xIbo)	Vb en Volt	Ei en eV	B/Ti	N/Ti	% at. B	% at. N	% at. Ti
1	-50	54	0.365	0.562	19.0	29.1	51.9
	-100	104	0.338	0.463	18.8	25.7	55.5
2	-75	87	0.316	0.477	17.6	26.6	55.7
	-125	137	0.316	0.430	17.8	26.0	56.2
3	-5	24	0.363	0.583	18.7	29.9	51.4
	-10	28	0.357	0.510	19.1	27.3	53.6
	-30	47	0.352	0.474	19.2	26.0	54.8
	-50	66	0.327	0.452	18.4	25.4	56.2
	-100	116	0.298	0.467	16.9	26.5	56.7
4	-25	46	0.344	0.438	19.3	24.6	56.1
	-75	96	0.335	0.422	19.1	24.0	56.9

IV-3 INFLUENCE DU BOMBARDEMENT IONIQUE

Introduction

Dans cette partie nous nous intéressons uniquement à l'influence du bombardement ionique des dépôts élaborés à 6 sccm d'azote. A cette fin, le potentiel bias ainsi que la densité de courant ionique varient indépendamment l'un de l'autre. La température d'élaboration est maintenue constante quels que soient les paramètres de bias utilisés. Ces revêtements sont élaborés en mode dynamique, c'est à dire que les échantillons sont soumis à une rotation face à la cathode. La composition chimique, la microstructure et les propriétés mécaniques sont étudiées en fonction des paramètres de bias.

IV-3-1 COMPOSITION

Les analyses chimiques sont obtenues par SDL. Les compositions des dépôts élaborés en configuration dynamique sont présentées dans le tableau ci-contre. La couche élaborée à $V_b = -100V$ et $I_b = I_{b0}$, i.e. avec les mêmes paramètres de bias que les dépôts en mode statique, a une composition chimique identique à celle du dépôt 6 sccm en mode statique. La rotation ne semble pas avoir d'influence sur la composition chimique du revêtement.

Les rapports atomiques B/Ti et N/Ti montrent une évolution significative en fonction du bombardement. Ils présentent des écarts de 20 % qui ne sont pas imputables aux erreurs de mesures. La stabilité de la décharge est contrôlée par l'intensité du bruit de fond du signal de l'oxygène et de l'hydrogène. Ces valeurs sont constantes pour tous les dépôts analysés.

Globalement, les rapports atomiques B/Ti et N/Ti chutent à I_b constant quand V_b augmente. Il en est de même à V_b constant quand I_b augmente. Cette faible évolution ne peut pas s'expliquer par un phénomène de repulvérisation : les énergies mises en jeu sont faibles, inférieures à 150 eV. D'autre part, les épaisseurs des dépôts mesurées n'évoluent pas comme les rapports atomiques en fonction des paramètres de bias. Enfin, en raison du rendement de pulvérisation du Ti plus élevé que ceux de B et N, on assisterait à un enrichissement en B et en N des dépôts avec une énergie croissante si la repulvérisation se produisait.

La diminution du rapport N/Ti pourrait s'expliquer par la densification des dépôts avec le bombardement ionique. On peut en effet supposer que de l'azote moléculaire est susceptible d'être piégé dans les porosité du dépôt. Plus le revêtement est dense et moins d'azote est ainsi piégé. Cependant, cette hypothèse ne permet pas de comprendre l'évolution du rapport B/Ti.

Il n'est plus possible de mesurer le pourcentage d'argon tel que nous l'avions fait pour les dépôts en mode statique. En effet, le pourcentage d'argon mesuré par EDX est inférieur à la précision de mesure fournie par le constructeur. Aucune évolution du pourcentage d'argon en

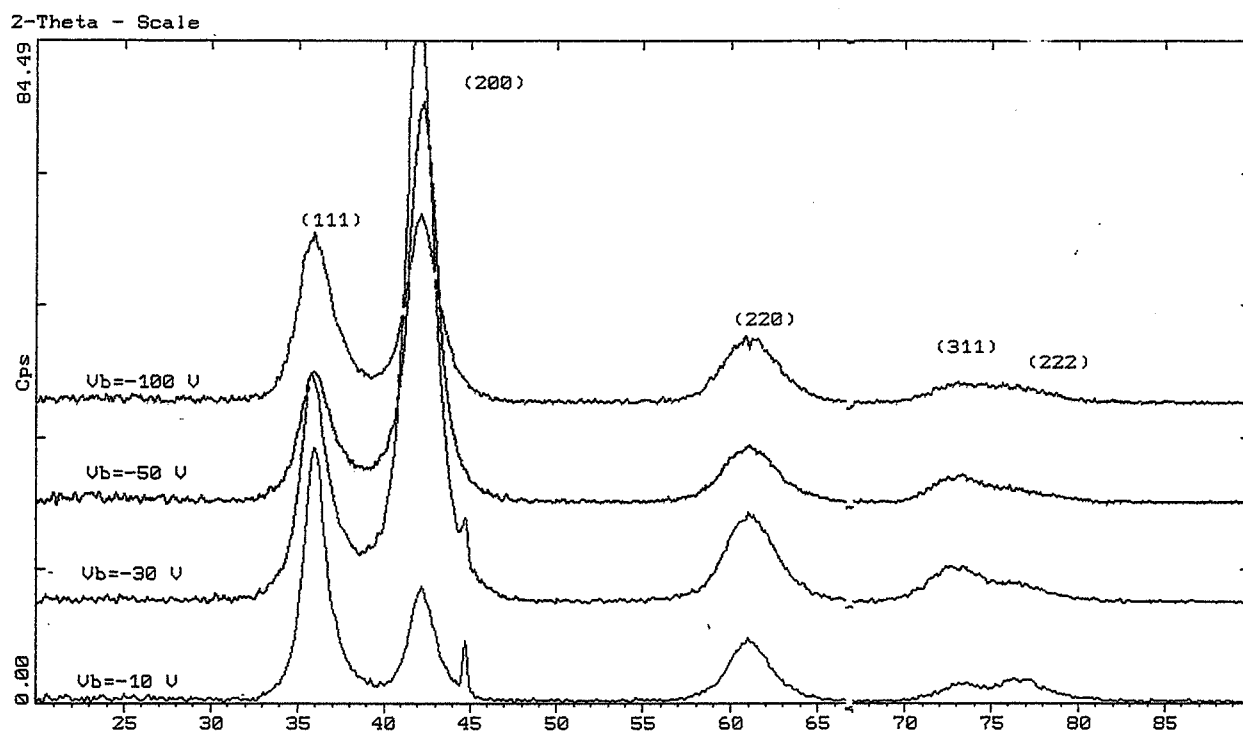


Figure IV-34 : Spectres de diffraction des dépôts élaborés en configuration dynamique à 6 sccm d'azote avec $I_b=3I_{bo}$ et V_b variant de -10 V à -100 V.

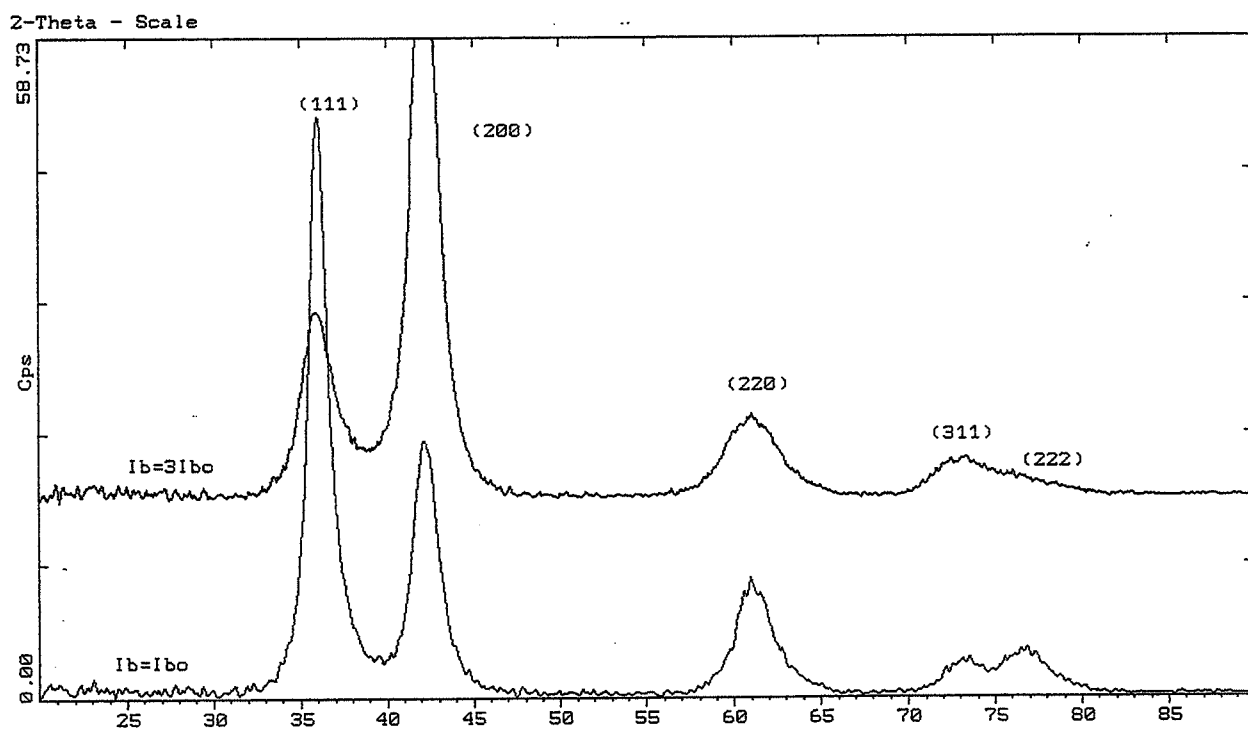


Figure IV-35 : Spectres de diffraction des dépôts élaborés en configuration dynamique à 6 sccm d'azote avec $V_b=-50$ V et I_b variant de I_{bo} à $3I_{bo}$.

fonction de l'intensité du bombardement ionique n'a pu être quantifiée. On s'attend cependant à ce que la concentration d'argon incorporé soit proportionnelle à I_b et à V_b^2 [31]. Si le % d'Ar augmente avec la puissance de bias, il pourrait expliquer l'évolution des rapports B/Ti et N/Ti : l'argon occupe des sites octaédriques qui, lors d'un bombardement ionique moins intense, sont occupés soit par du bore soit par de l'azote.

IV-3-2 MICROSTRUCTURE

Les dépôts élaborés en configuration dynamique présentent tous une phase de type TiN telle que nous l'avions observée en pulvérisation statique. Les figures IV-34 et IV-35 présentent les spectres de diffraction respectivement à potentiel bias et à densité de courant constants. Seule la largeur des pics varie d'un dépôt à l'autre ce qui correspond à une différence de la taille de grains et des microdéformations.

IV-3-2-1 Paramètre de maille

Le paramètre de maille ne peut plus être mesuré de la même manière que pour les dépôts élaborés en configuration statique. En effet, le bombardement ionique engendre des contraintes micro- et macroscopiques (cf paragraphe IV-3-4). Il faut alors tenir compte du paramètre de maille libre de contrainte. Pour cela, des mesures de diffraction de rayons X sont effectuées afin d'établir le tenseur des déformations dans son intégralité, permettant ainsi d'obtenir le paramètre de maille libre de contrainte. Les mesures sont détaillées en annexe C. Chapitre I, paragraphe I-3-1-2, nous avons montré que pour les dépôts élaborés en pulvérisation cathodique, le pourcentage d'argon incorporé dans la maille cristalline est proportionnel au potentiel bias au carré. La figure IV-36 montre l'évolution du paramètre de maille libre de contrainte en fonction du potentiel bias au carré. On observe bien une distorsion de la maille qui augmente linéairement avec la teneur en argon.

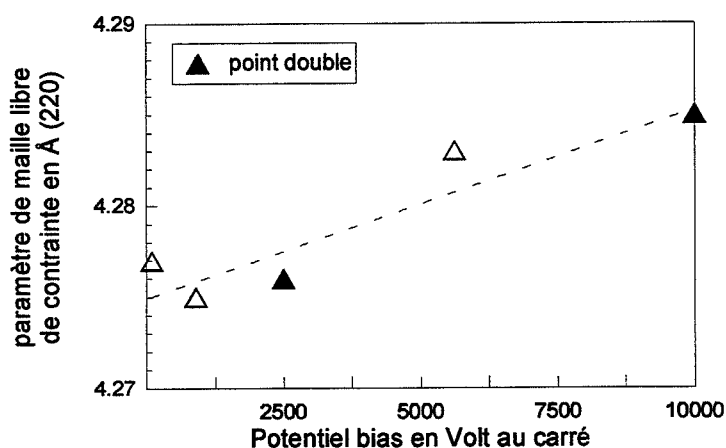


Figure IV-36 : Evolution du paramètre libre de contrainte en fonction du potentiel bias au carré

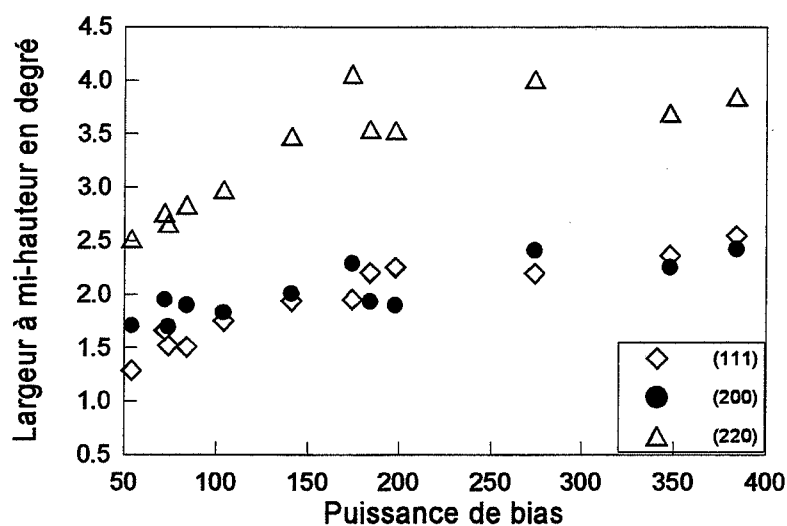


Figure IV-37 : Largeur à mi hauteur des pics de diffraction en fonction de la puissance de bias.

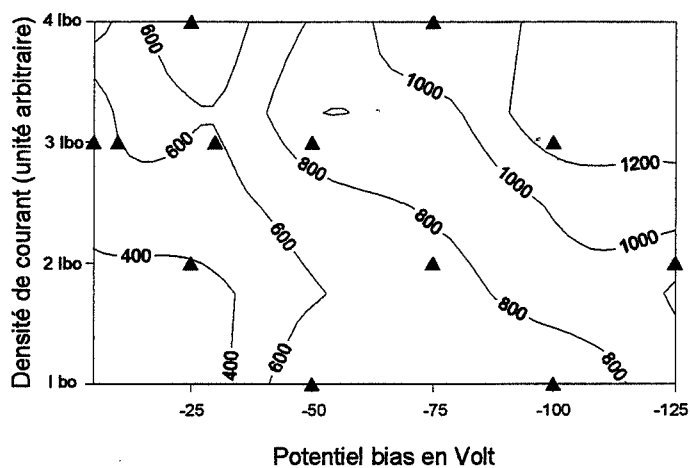


Figure IV-38 : Evolution de la taille des grains en Å mesurée par décomposition des pics de diffraction de rayon X en fonction des paramètres de bias.

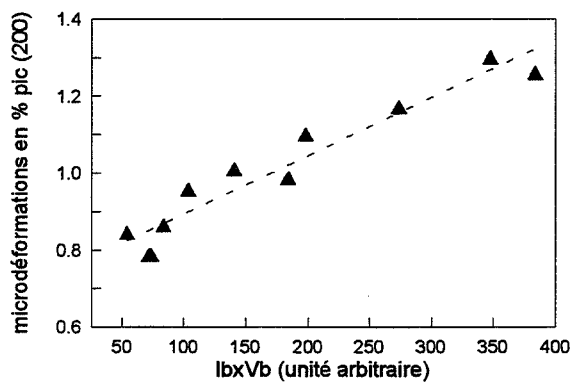


Figure IV-39a : Evolution des micro-déformations en fonction de $IbxVb$.

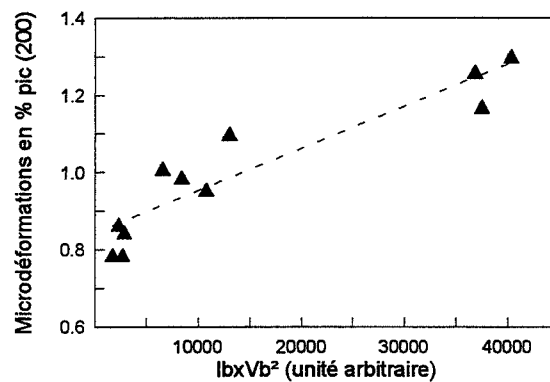


Figure IV-39b : Evolution des micro-déformations en fonction de $IbxVb^2$.

IV-3-2-2 Taille des cristallites

L'évolution de la taille de grains est obtenue par décomposition des pics de diffraction. Nous avons choisi de travailler sur le pic (200) des spectres de diffraction en raison de son intensité élevée pour la plupart des dépôts. Cependant, si l'on compare l'élargissement du pic (200) avec ceux de (111) et (220) en fonction de la puissance de bias, on remarque qu'ils suivent le même comportement (cf. figure IV-37). Les différences entre les plans peuvent sous doute être attribuée à l'anisotropie du matériau de par la présence du bore.

L'évolution de la taille des cristallites en fonction de la puissance de bias est présentée figure IV-38. A I_b constant et à V_b croissant, i.e., l'énergie des ions croît, la taille des grains augmente. En effet, lorsque l'énergie des ions augmente et en raison du transfert de quantité de mouvement des ions vers les adatoms, la mobilité des adatoms augmente. Le résultat est la croissance de la taille des grains.

Simultanément, lorsque l'énergie des ions croît, la densité de défauts à la surface de la couche augmente, entraînant un accroissement du nombre de sites de nucléation. Ceci devrait conduire à une diminution de la taille des grains. Cependant, dans notre étude, nous nous sommes limités à des potentiels de bias faibles ; l'énergie des ions n'excède pas 150 eV. Dans ce domaine énergétique, il semblerait que l'augmentation de la densité des sites de nucléation soit trop faible pour observer une chute de la taille des cristallites.

Un accroissement de la densité de courant ionique se traduit par une augmentation du nombre d'ions bombardant la couche en croissance. Ainsi le nombre d'adatoms subissant un transfert énergétique augmente. Une croissance de grains en résulte.

Rappelons toutefois que les rayons X peuvent surestimer la taille de grains, comme nous l'avons vu pour les dépôts élaborés en mode statique. Une étude complémentaire en MET à haute résolution serait nécessaire afin de confirmer les résultats obtenus en diffraction des rayons X.

IV-3-2-3 Microdéformations

Les microdéformations traduisent l'écart du cristal par rapport au cristal parfait. Le matériau de référence utilisé pour effectuer ces mesures étant le TiN , il est normal d'obtenir des microdéformations élevées, en raison de la présence du bore.

Cependant, les figures IV-39a et IV-39b soulignent une évolution importante des microdéformations en fonction des paramètres de bias. La figure IV-39a donne les microdéfor-

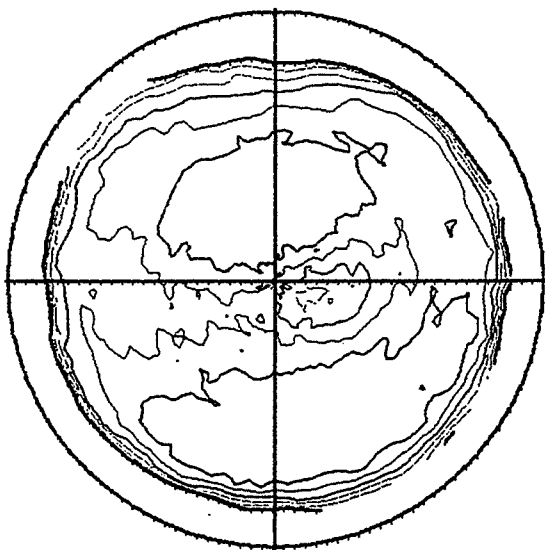


Figure IV-40a : Figure de pole (100) pour le dépôt élaboré à -25 V 2Ibo ($V_{bx}I_b = 74$)

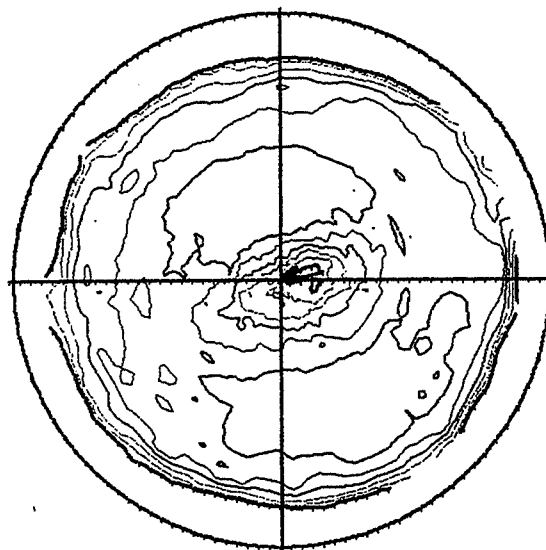


Figure IV-40b : Figure de pole (100) pour le dépôt élaboré à -30 V 3Ibo ($V_{bx}I_b = 141$)

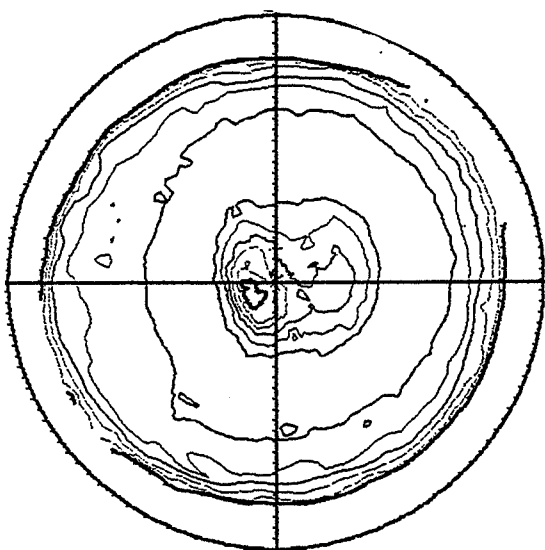


Figure IV-40c : Figure de pole (100) pour le dépôt élaboré à -50 V 3Ibo ($V_{bx}I_b = 198$)

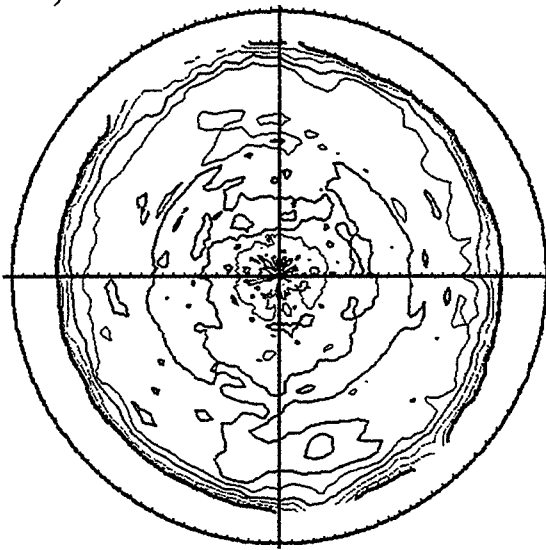


Figure IV-40d : Figure de pole (100) pour le dépôt élaboré à -125 V 2Ibo ($V_{bx}I_b = 274$)

microdéformations en fonction de la puissance ionique, c'est à dire du produit potentiel bias multiplié par la densité de courant ionique. Les microdéformations apparaissent comme étant proportionnelles à la puissance ionique. On s'attendait cependant à une relation linéaire entre les microdéformations et le produit $I_b \times V_b^2$, c'est à dire proportionnel à la concentration d'argon incorporé dans la couche.

La figure IV-39b présente la fonction $e=f(I_b \times V_b^2)$. La dispersion des points autour d'une droite est plus importante que pour la figure IV-39a. Les microdéformations ne semblent pas dépendre uniquement du pourcentage atomique d'argon incorporé, mais d'avantage de la densité de défauts dans la couche.

IV-3-2-4 Texture

De par la rotation des échantillons et la variation de l'intensité du bombardement ionique, les textures observées en mode dynamique sont différentes de celles observées en mode statique. Pendant une demie période, le dépôt n'est plus soumis au bombardement. On peut noter 4 types de texture :

- A faible puissance ionique (I_b et V_b faibles), il existe une composante (100) décentrée ainsi qu'une composante (111) n'obéissant pas à une centrosymétrie (figure IV-40a).
- Lorsque la puissance augmente un peu ($V_b \times I_b \sim 74$ à 140), on retrouve les mêmes composantes, mais cette fois-ci, la centrosymétrie est respectée (figure IV-40b). Ce type de texture se retrouve pour des puissances supérieures à 274.
- Pour une puissance ionique comprise entre 174 et 200, la composante (111) disparaît. Deux composantes (100) sont alors analysées, la plus faiblement marquée étant la plus fortement décentrée (figure IV-40c). Cette texture se rapproche de la texture fibre (100) observée pour le dépôt élaboré à 6 sccm d'azote en mode statique.
- Vers 274, la texture est beaucoup moins marquée. Des composantes (111), (100) et (110) sont présentes (figure IV-40d)

L'augmentation de la puissance de bias a deux effets : tout d'abord, elle augmente la mobilité des adatoms (accroissement de l'énergie par V_b). D'autre part, elle accroît la densité d'ions par I_b . Si le bombardement ionique est intense, les adatoms sont suffisamment mobiles et nombreux pour s'incorporer dans le réseau cristallin selon les sites les plus énergétiquement favorables, i.e. les plans denses tels que (100). Cependant, un bombardement ionique trop intense ne conduit plus à ce type de texture.

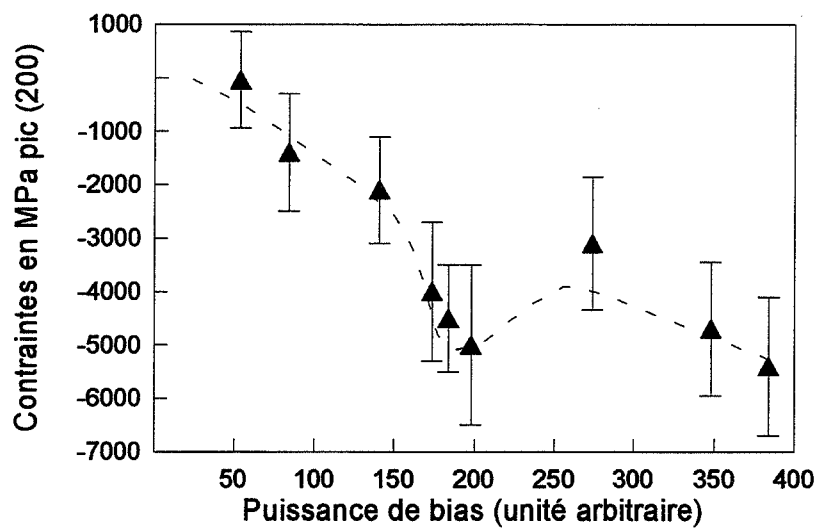


Figure IV-41 : Evolution des contraintes internes en fonction de la puissance de bias.

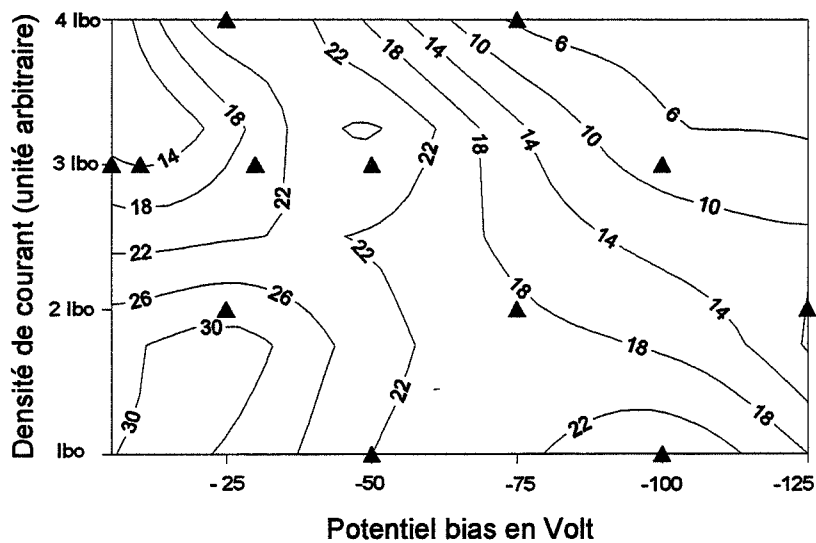


Figure IV-42: Isoréponses de réflectivité en % en fonction des paramètres de bias.

IV-3-3 CONTRAINTES INTERNES

Les dépôts élaborés en configuration dynamique ne présentent plus de texture fibre. Il est alors possible de travailler sur des pics autre que (220). D'autre part, l'épaisseur des dépôts varie entre 6.9 et 14 μm . Or, il existe un gradient de contrainte dans les dépôts élaborés par PVD. Hirsch et Mayr [94] ont précisément étudié la répartition des contraintes en fonction de l'épaisseur dans des dépôts de TiN. Ils ont montré que les contraintes de compression étaient constantes dans le dépôt mais diminuaient près de l'interface. Les mesures de contraintes développées dans l'annexe C confirment l'existence de gradient de contrainte si le rayonnement Co est utilisé. De manière à s'affranchir du gradient de contrainte, nous utilisons une radiation de longueur d'onde supérieure à celle du Co , celle du Cr . D'autre part, les mesures sont effectuées sur le plan (200). Ainsi, l'épaisseur irradiée varie de 2.3 à 4.3 μm lorsque ψ varie de 0 à 57.6°. La profondeur analysée n'inclut pas l'interface revêtement-substrat pour tous les échantillons.

Des mesures de module d'Young effectuées sur les dépôts en mode dynamique donnent des résultats proches des dépôts élaborés à 6 sccm d'azote en configuration statique : $E = (385 \pm 50)$ GPa. Le coefficient de Poisson est toujours pris à 0.2. L'évolution des contraintes est présentée figure IV-41 en fonction de la puissance de bias. Les contraintes sont de compression et augmentent en valeur absolue avec la puissance ionique. On note la présence d'un maximum local pour les dépôts élaborés à bombardement ionique moyen. Nous reviendrons sur cette évolution dans le paragraphe dureté.

IV-3-4 MORPHOLOGIE

L'évolution de la réflectivité des dépôts en fonction des paramètres de bias est présentée figure IV-42. Les dépôts ayant la même composition chimique, leur couleur est identique. Les différences de réflectivité peuvent alors être directement imputables à des modifications de morphologie de surface. Le plus bel état de surface est obtenu pour le dépôt élaboré à -25 V 2Ibo. On remarque une diminution de réflectivité des dépôts en configuration dynamique par rapport à la configuration statique : elle passe de 35 % pour le dépôt -100V, 3Ibo en mode statique à 25 % en configuration dynamique pour les mêmes paramètres de bias.

De même, la morphologie en volume varie fortement en fonction des paramètres de bias. Les cryofractures observées par MEB mettent bien en évidence cette évolution de morphologie. Les dépôts 2Ibo -125V et 3Ibo -5V (photos IV-43a et IV-43b) ont une surface plus accidentée que les dépôts 2Ibo -25V et 3Ibo -50V (photos IV-43c et IV-43d). La structure colonnaire est observable pour tous les dépôts. Le phénomène d'ombrage pendant la pulvérisation est plus ou moins marqué en fonction des paramètres de dépôt. La couche

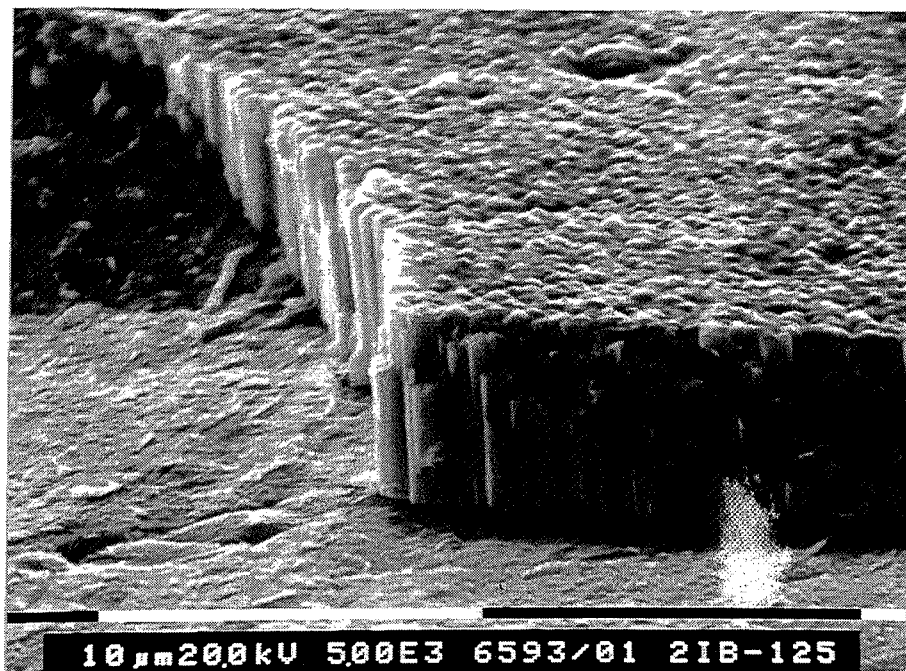


Figure IV-43a : Dépôt élaboré à 6 sccm en configuration dynamique 2lbo -125V.

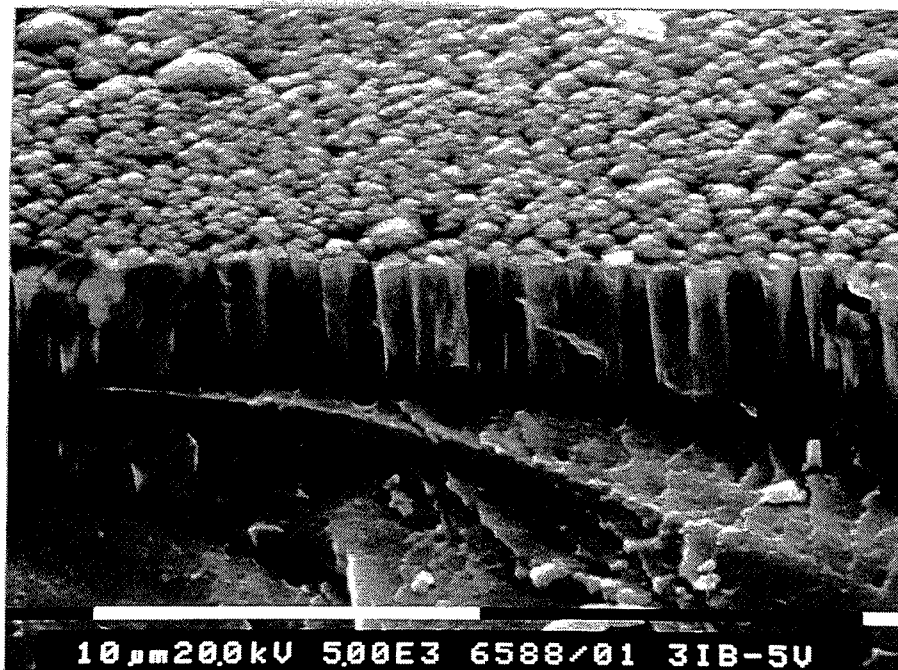


Figure IV-43b : Dépôt élaboré à 6 sccm en configuration dynamique 3lbo -5V.

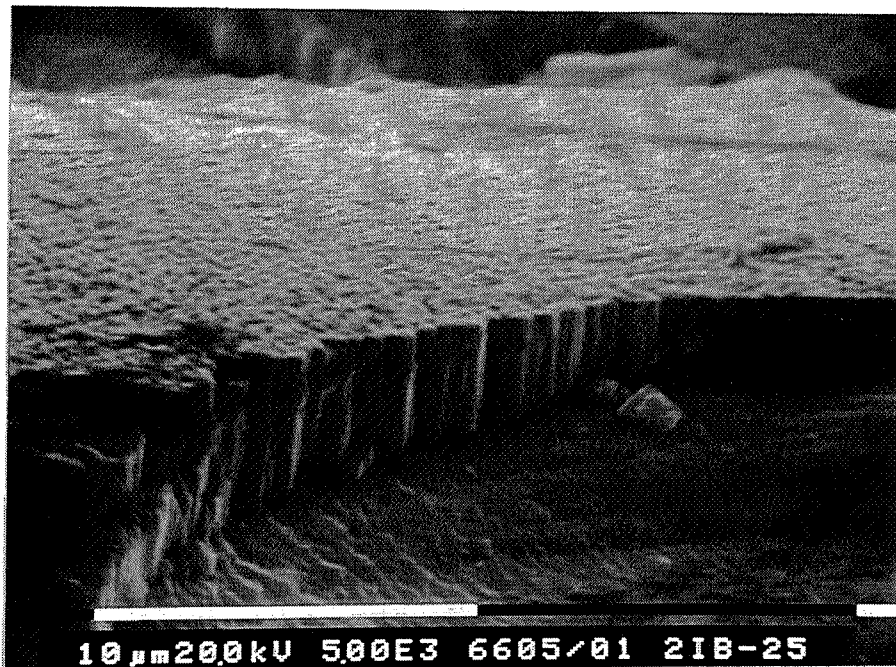


Figure IV-43c : Dépôt élaboré à 6 sccm en configuration dynamique 2Ibo -25V.

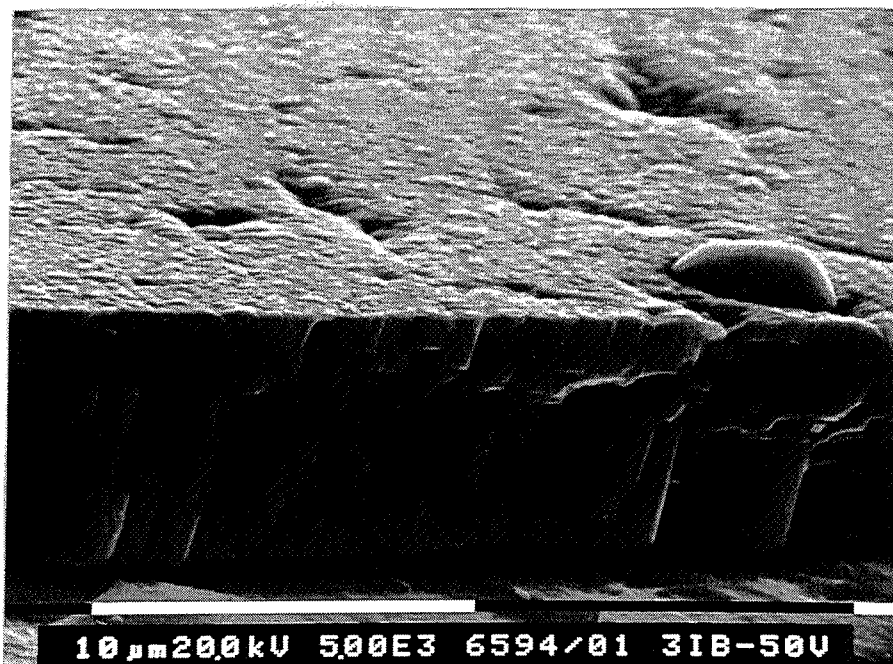


Figure IV-43d : Dépôt élaboré à 6 sccm en configuration dynamique 3Ibo -50V.

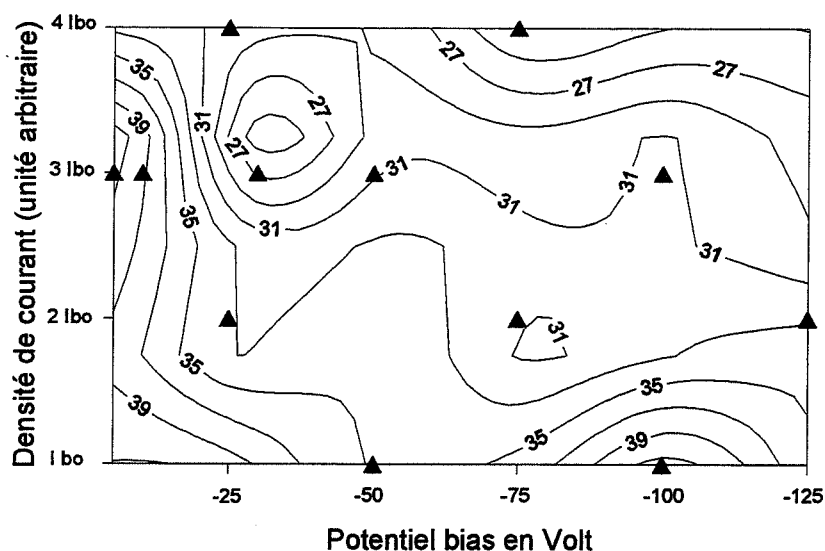


Figure IV-44 : Isoréponses de charge critique en Newton en fonction des paramètres de bias.

Ib (xIbo)	Vb en Volt	Epaisseur du dépôt en μm
1	-50	8.1 +/- 0.6
	-100	9.4 +/- 0.6
2	-75	8.8 +/- 0.6
	-125	14 +/- 2
3	-5	8.8 +/- 0.6
	-10	8.8 +/- 0.6
	-30	6.9 +/- 0.6
	-50	7.5 +/- 0.6
	-100	8.8 +/- 0.6
4	-25	9.4 +/- 0.6
	-75	9.4 +/- 0.6

Tableau IV-45 : Epaisseurs des dépôts en fonction des paramètres de bias.

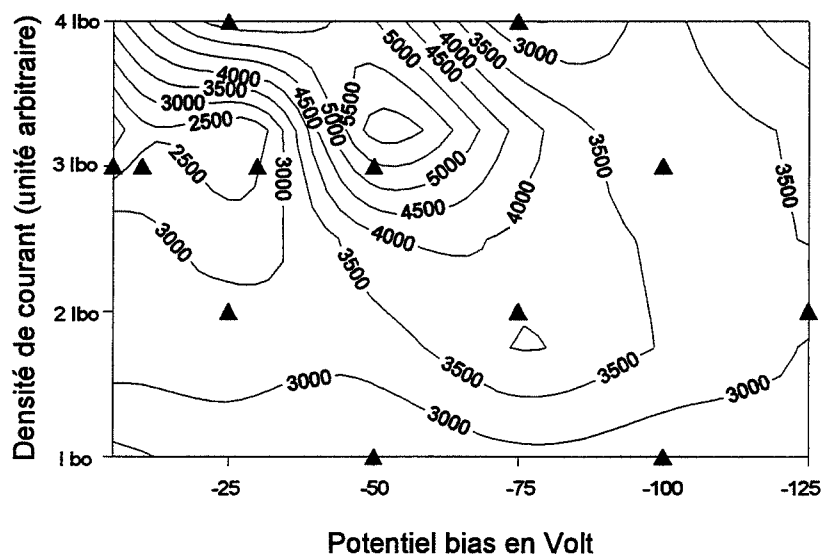


Figure IV-46 : Isoréponses de dureté en Vickers en fonction des paramètres de bias.

élaborée à 3Ibo -50 V présente une porosité intercolonnaire faible, contrairement aux autres revêtements.

IV-3-5 PROPRIETES MECANQUES

L'adhérence des dépôts, leur dureté et leur résistance à l'usure abrasive sont étudiées en fonction du bombardement ionique. Nous n'étudierons pas ici la ténacité des couches en fonction du bombardement ionique. En effet, l'épaisseur des dépôts, les contraintes internes, la densité évoluent en fonction des paramètres de bias. L'observation des empreintes sous 300 g ne permettrait pas de conclure quant à l'évolution de la fragilité des dépôts.

IV-3-5-1 Scratch-test

Tous les dépôts présentent des écaillages cohésifs traduisant une bonne adhérence du revêtement sur le substrat. Les écailles sont de taille moyenne. Il semblerait toutefois que la taille des écailles augmente avec Ib.

La figure IV-44 présente les courbes d'isoréponses de charge critique exprimée en Newton. Elle varie de 24 N à 40 N en fonction des paramètres de bias. Plusieurs paramètres peuvent être à l'origine d'une variation de charge critique (partie II-6-2). Dans notre étude, on peut citer la porosité et les contraintes internes dont l'augmentation entraîne un accroissement de L_c (critical Load). La propagation des fissures, à l'origine de l'écaillage, peut être stoppée par la présence de porosité intercolonnaire. De même, les contraintes peuvent avoir un effet de fermeture sur les fissures. Ces dernières seront étudiées au paragraphe suivant.

D'autre part, une augmentation de l'épaisseur du dépôt a pour effet une diminution de L_c . Or, les dépôts élaborés en mode dynamique ne présentent pas une épaisseur constante. Leurs épaisseurs sont rassemblées dans le tableau IV-45. Les différences d'épaisseur d'un dépôt à l'autre n'influencent cependant pas la mesure de dureté. Les évolutions de charge critique sont donc à prendre avec précaution.

IV-3-5-2 Dureté

La dureté des dépôts en fonction des paramètres de bias est représentée figure IV-46 par des isoréponses en fonction du potentiel de bias et de la densité de courant de bias. La dureté évolue significativement avec l'intensité du bombardement ionique. Elle est directement reliée à la variation de la morphologie des dépôts : les couches de porosité élevée présentent une dureté faible, l'indenteur en diamant pénétrant plus profondément dans le dépôt. Seules des mesures de dureté par nanoindentation permettraient de s'affranchir de l'influence de la

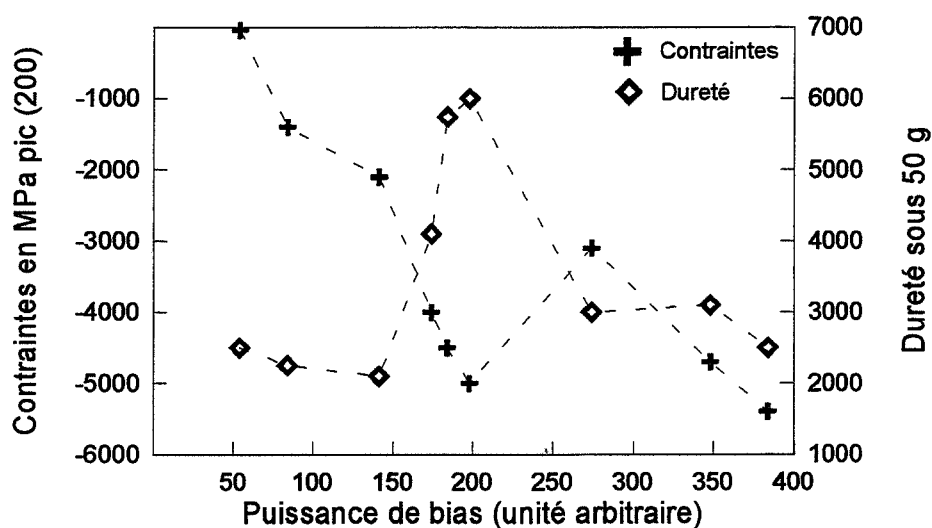


Figure IV-47 : Evolution de la dureté et des contraintes en fonction de la puissance de bias.

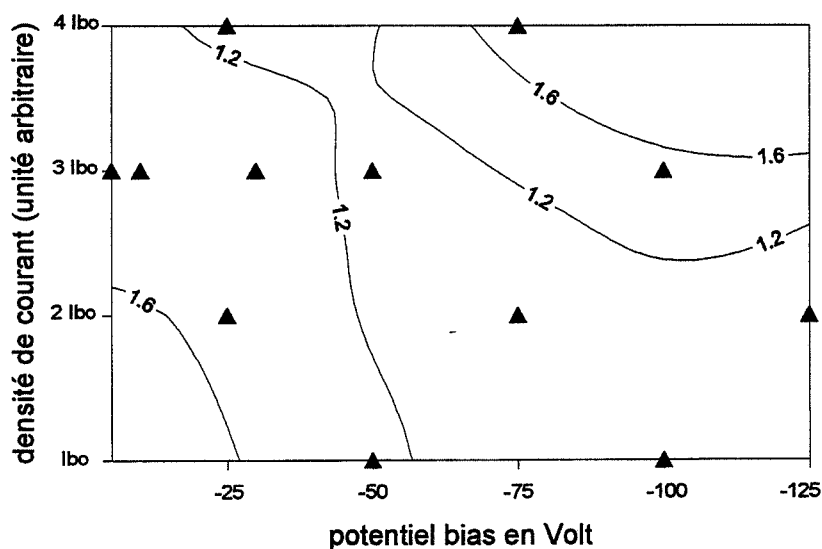


Figure IV-48 : Isoréponses de profondeur usée en μm en fonction des paramètres de bias (test d'usure abrasive dans l'eau).

morphologie. La dureté maximale est obtenue pour le dépôt élaboré à -50V 3Ibo. Ce maximum de dureté confirme la conclusion précédente à partir de l'observation des cryofractures, à savoir que ce dépôt est très dense.

Notons enfin la modification des paramètres de bias permet d'atteindre des valeurs de dureté de l'ordre de 5500 Hv sous 50 g, très supérieures à celles obtenues en mode statique.

Ces mesures de dureté, de par l'effet de la morphologie, ne permettent pas de mettre en évidence l'influence de la taille de grains sur la dureté du matériau. Cependant, la dureté intrinsèque du matériau doit être sensible à l'évolution de la taille de grain suivant la loi de Hall-Petch ou de Hall-Petch inverse (conférer le paragraphe I-2-3-1 du chapitre I).

Il est intéressant de présenter sur un même graphe l'évolution de la dureté et des macrocontraintes (figure IV-47). Ainsi, on constate que le maximum de dureté correspond au maximum local de contraintes de compression. Nous avons remarqué précédemment que la dureté mesurée dépend essentiellement de la morphologie des dépôts et que la dureté maximale est obtenue pour le dépôt le plus dense. La porosité intercolonnaire est faible tout comme la porosité intergranulaire. La relaxation des contraintes internes est alors plus difficile. Là encore, une étude au microscope électronique en transmission se révèle nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

IV-3-5-3 Résistance à l'usure abrasive

Les tests de résistance à l'usure abrasive sont effectués dans l'eau. L'évolution de l'épaisseur usée en μm est représentée figure IV-48 en fonction des paramètres de bias. Les résultats sont très homogènes. Il est à noter tout d'abord la reproductibilité de l'essai qui ne permet pas une précision sur l'épaisseur supérieure à $\pm 0.1 \mu m$. D'autre part, nous avons vu au chapitre IV-3-4 que la morphologie de surface évoluait en fonction des paramètres de bias. Or, de la forme des sommets des colonnes va dépendre l'épaisseur abrasée. En effet, la pression de contact est plus élevée pour des sommets de colonnes acérés alors que l'usure est plus faible si la surface des dépôts est lisse.

Ces résultats montrent que, dans le cadre de notre étude, les paramètres de bias ont une influence négligeable sur la résistance à l'usure abrasive. La dureté intrinsèque du matériau, générée par ses liaisons chimiques, est le paramètre le plus important pour obtenir une résistance à l'usure abrasive élevée.

Conclusion

L'étude des dépôts élaborés à 6 sccm d'azote en configuration dynamique en fonction du bombardement ionique permet de tirer les conclusions suivantes :

- La variation de composition chimique des revêtements est négligeable en fonction du bombardement ionique.
- La solution solide de bore dans la maille de TiN est toujours observée quels que soient les paramètres de bias.
- Une puissance de bias moyenne est nécessaire pour former un dépôt dense. Une énergie ionique élevée ne suffit pas à produire un dépôt dense. Le nombre d'ions participant au bombardement est aussi très important.
- Les dépôts denses présentent des duretés mesurées élevées et un maximum local de contraintes.
- La texture des dépôts denses est proche de celle du dépôt élaboré en mode statique. Elle correspond au plan dense (100).
- L'adhérence des dépôts sur substrats XC38 ne semble pas évoluer en fonction de l'intensité du bombardement ionique utilisée dans cette étude.
- L'évolution de la résistance à l'usure abrasive en fonction du bombardement ionique étudié est négligeable.

IV-4 DISCUSSION

Les différentes caractérisations effectuées sur les dépôts Ti-B-N élaborés à l'aide d'une cible TiB_x permettent de discuter deux points importants qui sont:

- l'origine de la dureté des revêtements,
- l'effet du bombardement ionique sur leurs propriétés.

* Hypothèses sur l'origine de la dureté des dépôts Ti-B-N

En tenant compte des différentes caractérisations structurales et macroscopiques effectuées sur les dépôts Ti-B-N, plusieurs origines quant à leur dureté élevée peuvent être envisagées.

- Durcissement par effet de joints de grain, conformément à la loi de Hall-Petch. Cette hypothèse n'est pas valable pour nos dépôts, puisque la taille des cristallites est inférieure à 10 nm. En effet, si $D < 10$ nm, la dureté devrait chuter quand la taille de grain diminue (Hall-Petch inverse [21,22, 24]).

- Durcissement en solution solide : l'addition d'atomes de bore peut accroître la limite d'élasticité du matériau en raison des interactions entre les dislocations et les atomes de bore. Pour les cristaux ioniques et covalents, la densité des dislocations est faible. Les modes de glissements possibles pour des cristaux ioniques sont ceux qui ne mettent pas en contact des ions de même signe. La structure NaCl a pour plan de glissement $\{110\}$ contenant 1.41 at. Ti/a² et 1.41 at. N/a². Ce plan peut donc contenir des atomes de B qui s'opposeraient au glissement. Cependant, d'après Veprek [95], les nanocristaux de taille < 10 nm ont des densités de dislocations nulles. Le durcissement en solution solide est donc difficilement applicable.

- Renforcement du caractère covalent de la structure cristalline par la présence de bore dans la maille TiN . On pourrait supposer l'existence dans la maille Ti-B-N des liaisons B-N covalentes type sp^2 ou sp^3 caractéristiques respectivement de la phase BN hexagonale (h-BN) et BN cubique (c-BN). Cependant, les calculs montrent que les distances interatomiques dans la maille Ti-B-N sont de l'ordre de :

- 3.05 Å dans le plan (111)
- 1.87 Å en considérant un site tétraédrique occupé.

Or, les distances interatomiques sont de 1.57 Å pour c-BN et de 1.41 Å pour h-BN. L'existence de liaisons covalentes type c-BN ou h-BN est donc exclue.

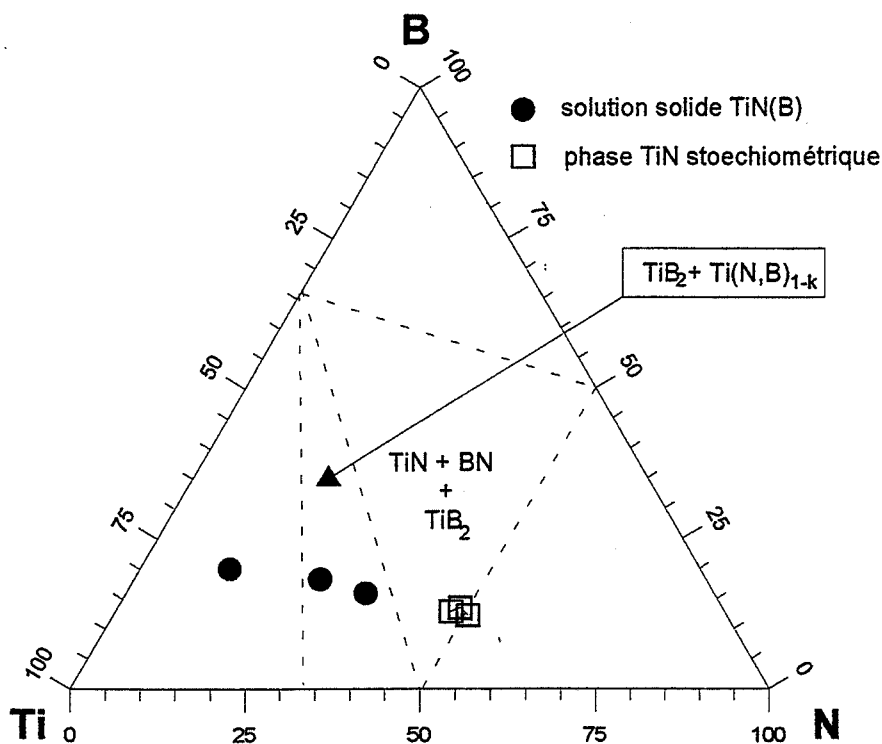


Figure IV-49 : Comparaison des points expérimentaux avec le diagramme de phase de Novotny.

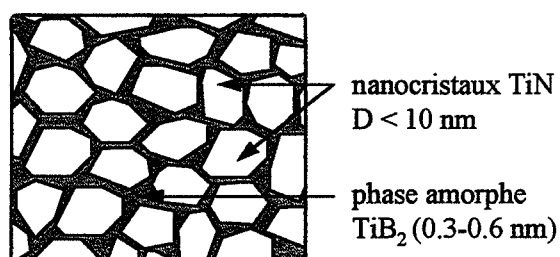


Figure IV-50: Description schématique du domaine cristallisé observé en MET en supposant l'existence d'une phase amorphe TiB_2 .

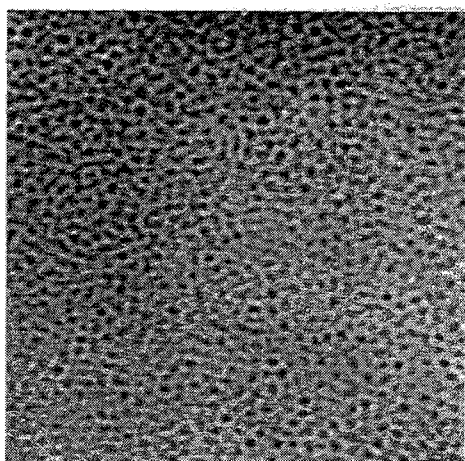


Figure IV-51 : Observation en MET du dépôt élaboré à 6 sccm en configuration statique. Image en champ clair.

- *Durcissement structural* : les dépôts comprennent deux phases, l'une nanocristallisée, dure (TiN) dans une phase "quasi-amorphe" (BN). Veprek [95, 96, 97], présente les composites de nanocristaux dans une matrice amorphe comme une nouvelle génération de matériaux très durs. En effet, les nanocristaux ($D < 10$ nm) ne contiennent pas de dislocations. De plus, les dislocations créées sous l'effet d'une contrainte ne peuvent se déplacer d'un grain à l'autre en raison de la présence de la phase amorphe. La dureté de ces matériaux est donc élevée. L'analyse microstructurale des dépôts Ti-B-N n'a cependant révélé que des zones de quelques 100 nm de phase BN autour de zones de phase TiN . Une répartition homogène de nanocristaux TiN au sein de la phase "quasi-amorphe" n'a pu être mise en évidence.

Toutefois, les analyses de phases obtenues pour les dépôts Ti-B-N présentent des modifications par rapport au diagramme ternaire de Novotny [7] (figure IV-49). Tout d'abord, la présence de la solution solide de B dans TiN s'étend sur un plus large domaine de composition pour les dépôts métastables. De plus, alors que Novotny notait la présence de la phase TiB_2 au côté des phases TiN et BN ou de la solution solide de B dans TiN , le diborure de titane n'a pas été révélé pour tous nos dépôts. Cependant, les analyses ESCA pour le dépôt élaboré à 8 sccm d'azote ont souligné la présence de liaisons Ti-B minoritaires. Or, elles ne sont pas dues à la présence de B dans la phase TiN , le paramètre de maille de cette phase correspondant tout à fait à celui du TiN stoechiométrique. D'autre part, la phase BN de structure turbostratique a bien été identifiée.

Ces liaisons Ti-B pourraient être caractéristiques d'une phase TiB_2 amorphe qui se situerait entre les grains de TiN . Cette hypothèse permettrait d'expliquer les propriétés des dépôts Ti-B-N élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. En effet, on peut supposer que les nanocristaux de TiN (ou de la solution solide de B dans TiN) sont entourés de la phase TiB_2 (figure IV-50). La photo figure IV-51 représentant une image en champ clair du dépôt élaboré à 6 sccm d'azote par MET semble confirmer l'existence d'une telle structure. Les propriétés de ce matériau sont alors celles d'un nanocomposite.

Cette hypothèse permettrait d'expliquer la dureté élevée obtenue pour tous les dépôts alors que la phase analysée est TiN avec des tailles de grains qui suivent une loi de Hall-Petch inverse. La phase BN, en raison de sa faible fraction volumique, n'aurait que peu d'influence sur la dureté. Elle serait cependant à l'origine de la diminution de la résistance à l'usure abrasive dans l'eau.

D'autre part, la présence de la phase TiB_2 permettrait d'expliquer la chute du paramètre de maille de la phase TiN à partir de 6 sccm d'azote.

La vérification de cette hypothèse nécessite l'utilisation d'un MET à haute résolution (résolution inférieure à 2 Å) avec possibilité d'analyse chimique. Il serait ainsi possible d'observer la répartition géométrique de l'élément bore et de mettre en évidence une phase amorphe autour des nanocristaux.

*** Effet du bombardement ionique**

Tout au long de la partie IV-3, nous avons montré que le bombardement modifie :

- la morphologie des dépôts, c'est à dire leur densité,
- la microstructure, avec l'évolution de la taille de grains et les distortions de la maille TiN par l'implantation d'argon

Il est cependant délicat de relier l'évolution des propriétés mécaniques mesurées à l'évolution de la microstructure. En effet, les méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques utilisées dans cette étude sont sensibles à l'évolution de la densité et de l'épaisseur des revêtements. La dureté mesurée par microindentation sous une charge de 50 g est influencée par la porosité entre les colonnes et dans les colonnes. Des mesures de dureté par nanoindentation permettraient de s'affranchir de la porosité entre les colonnes

D'autre part, aucune évolution de l'usure abrasive n'a été notée en fonction du bombardement ionique. Or, une évolution de la dureté "vraie" des dépôts se traduirait nécessairement par une détérioration de la résistance à l'usure abrasive. Ce phénomène n'étant pas observé, on peut conclure que la dureté "vraie" des revêtements Ti-B-N élaboré en mode dynamique sous 6 sccm d'azote n'évolue pas avec le bombardement.

Pourtant, la microstructure des dépôts en configuration dynamique évolue fortement avec le bombardement ionique et notamment la taille des cristallites. Elle varie de 40 à 120 nm d'après les mesures effectuées par diffraction des rayons X.

Afin de confirmer ces résultats, des mesures de taille de cristallites par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les dépôts élaborés en mode statique observés en MET. L'analyse par rayons X donne des tailles de l'ordre de 40 nm alors que la microscopie électronique montre des tailles de grains allant de 2 à 10 nm. Elles sont donc surestimées par la diffraction des rayons X, jusqu'à 20 fois supérieures à celles observées par MET.

Une étude par MET de l'évolution de la taille des grains en fonction du bombardement ionique est, semble-t-il, nécessaire. Elle pourrait montrer que, bien que la taille de grain évolue en fonction du bombardement ionique, elle reste inférieure à 10 nm.

De par la structure présentant une phase nanocristalline et une (ou deux) phases amorphes, les revêtements Ti-B-N doivent être étudiés à l'aide d'appareils de caractérisation adaptés, de haute résolution. Des analyses complémentaires à celles effectuées dans le cadre de ce travail sont nécessaires pour confirmer les hypothèses soulevées.

CONCLUSION GENERALE

L'exploration du diagramme ternaire Ti-B-N a mis en évidence deux domaines de composition chimique pour lesquels la dureté est élevée. Le premier, de composition 55 % at. Ti, 15 % at. B et 30 % at. N, est analysé par diffraction des rayons X comme une solution solide de B dans TiN. Le second domaine, de composition chimique 35 % at. Ti, 45 % at. B et 20 % at. N, est analysé comme une solution solide de N dans TiB₂.

Toutefois, seul le premier domaine à plus faible teneur en bore montre une résistance à l'usure abrasive en milieu aqueux. Le mauvais comportement à l'usure de la phase type TiB₂ pourrait avoir pour origine une réaction physico-chimique avec l'eau.

L'étude du domaine de haute dureté et de résistance à l'usure abrasive élevée est effectuée à partir de dépôts élaborés à l'aide d'une seule cathode de composition TiB_x fixée. L'évolution de la microstructure a pu être déterminée de manière plus précise en utilisant notamment la microscopie électronique en transmission. Elle a montré que tous les dépôts durs sont des dépôts nanocristallins, de taille de cristallite inférieure à 10 nm. D'autre part, ils présentent une phase cristalline de type NaCl correspondant à une solution solide de substitution de B dans une phase TiN jusqu'à ce que le rapport atomique N/Ti soit égal à 1. Pour des teneurs en azote supérieures, la phase TiN analysée est stoechiométrique et une phase BN de structure turbostratique est alors détectée.

Bien que la dureté des dépôts soit constante, une dégradation de la résistance à l'usure apparaît avec la présence de la phase BN. Ce comportement pourrait être expliqué par une diminution de la ténacité des revêtements associée à une réaction physico-chimique avec l'eau, déjà notée pour les dépôts élaborés par copulvérisation. Toutefois, les dépôts Ti-B-N présentent une résistance à l'usure abrasive supérieure à celle d'un dépôt TiN de référence dans les mêmes conditions d'essai.

En raison de la structure turbostratique en feuillet de la phase BN, une amélioration des propriétés tribologiques était attendue, et notamment une diminution du coefficient de frottement. Or, le coefficient de frottement le plus faible est obtenu pour le dépôt ne contenant pas la phase BN.

La dureté élevée des revêtements ne peut être expliquée par les mécanismes de durcissements classiques tels que le durcissement en solution solide ou par effet de joints de grain en raison de la faible taille des cristallites. Nous avons proposé une hypothèse sur la présence d'une matrice amorphe TiB_2 entourant les nanocristaux de la phase TiN pour expliquer la dureté des dépôts Ti-B-N. Le mécanisme de durcissement serait alors un mécanisme structural. Cette hypothèse est confortée par les résultats d'analyse ESCA montrant la présence de liaisons B-Ti alors que la phase TiN est stoechiométrique. De même, le diagramme d'équilibre ternaire est en accord avec cette supposition.

Une étude de l'évolution de la microstructure par diffraction des rayons X in situ à haute température permettrait de mettre en évidence la phase TiB_2 . Il serait aussi possible d'étudier la stabilité des revêtements nanocristallins Ti-B-N à haute température.

L'influence du bombardement ionique sur les propriétés des dépôts a été étudiée pour la composition chimique présentant la meilleure résistance à l'abrasion, c'est à dire sans la présence de la phase BN.

Les macrocontraintes augmentent avec l'intensité du bombardement. Il en est de même pour les microdéformations, qui suivent plus précisément l'évolution du pourcentage d'argon incorporé dans la maille TiN . En modifiant la densité de sites de nucléation ainsi que la mobilité des adatoms, le bombardement ionique agit directement sur la densité des dépôts et la taille des cristallites.

S'il est possible de relier l'évolution des paramètres de bias avec l'évolution microstructurale et macroscopique des dépôts, la relation entre propriétés mécaniques et microstructures n'est pas aussi simple. En effet, la dureté mesurée par microindentation est fortement dépendante de la densité des couches. Des mesures de dureté par nanoindentation

semblent nécessaires pour s'affranchir de ce paramètre. D'autre part, les tailles de cristallites déterminées par diffraction des rayons X pouvant être surestimées, une étude complémentaire par MET est nécessaire.

Toutefois, il semblerait que l'évolution microstructurale induite par le bombardement ionique n'ait que peu d'influence sur la dureté vraie du matériau. En effet, les dépôts présentent une résistance à l'usure abrasive uniforme et cela quelle que soit la puissance de bias appliquée.

Tout au long de ce travail, nous avons montré que les revêtements Ti-B-N possédaient les qualités requises pour l'application aux outils de coupe. Cependant, des points précis restent à confirmer sur :

- la présence de la phase TiB_2 ,
- l'évolution réelle de la taille des grains en fonction du bombardement ionique,
- la stabilité des phases métastables à haute température.

Bien que des techniques sophistiquées de caractérisations microstructurales aient été utilisées, elles ont montré leurs limites lors de l'étude des revêtements composites nanocristallins de Ti-B-N. Des techniques lourdes de caractérisations sont alors à envisager telles que la microscopie électronique analytique à haute résolution ou les techniques d'absorption X en utilisant un rayonnement synchrotron.

Un brevet concernant les matériaux Ti-B-N étudié a été déposé par HEF [98]. L'application industrielle de ces revêtements pour les outils de coupe doit cependant être validée par des essais d'usinage. La durée de vie des outils ainsi revêtus doit être étudiée en fonction des paramètres de coupe.

ANNEXES

ANNEXE A

Détermination des pics de surstructure :

Application au dépôt élaboré à 6 sccm d'azote en statique à partir de la cible TiBx

La détermination des pics de surstructure passe par le calcul du facteur de structure. Appliquons ce calcul au dépôt élaboré à 6 sccm d'azote en statique de composition chimique $Ti_4B_{1.32}N_{1.95}$. La maille cristalline est de type TiN. Le facteur de structure est donné par l'équation générale :

$$F = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(u_j h + v_j k + w_j l)}$$

où f_j est le facteur de diffusion atomique d'un élément qui tient compte de la densité de charge de l'atome et du facteur de température,
 u_j, v_j, w_j correspondent aux positions de l'atome j dans la maille unitaire.

En raison de la symétrie de la structure, seuls les plans (hkl) obéissant aux égalités suivantes donnent un pic de diffraction :

$$h+k = 2n ; k+l = 2n; h+l = 2n$$

Si la solution est désordonnée, les plans diffractants suivent ces mêmes conditions. Si on considère maintenant la solution ordonnée, le bore et l'azote occupent des sites octaédriques bien déterminés. Ainsi, pour le dépôt à 6 sccm d'azote, supposons que les atomes d'azote, de bore et de titane occupent les noeuds suivants :

$$B = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix} \quad N = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad Ti = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}.$$

Afin de respecter la composition chimique, et en considérant que tous les sites du sous-réseau de titane sont occupés, le taux d'occupation du bore τ_B est pris à 66% et celui de l'azote τ_N à 97.5 %.

Les facteurs de structure correspondant aux différents plans (hkl) sont donnés par les relations suivantes :

$$|F_{200}|^2 = [4f_{Ti} + 2\tau_B f_B + 2\tau_N f_N]^2$$

$$|F_{111}|^2 = [4f_{Ti} - 2\tau_B f_B - 2\tau_N f_N]^2$$

$$|F_{100}|^2 = |F_{001}|^2 = 0$$

$$|F_{110}|^2 = |F_{011}|^2 = 0$$

$$|F_{010}|^2 = [2\tau_B f_B - 2\tau_N f_N]^2$$

$$|F_{011}|^2 = [-2f_B \tau_B + 2f_N \tau_N]^2$$

De nouveaux pics de diffraction apparaissent en raison de la suppression de la symétrie B1. Le calcul théorique des intensités correspondant aux plans diffractants montrent cependant que l'intensité des pics de surstructure est très faible

Plans	Intensité relative K α Cu en %	Intensité relative K α Cr en %
(010)	1.4	1.9
(101)	1.1	1.4
(111)	97	89
(200)	100	100
(220)	54	69

Ce calcul correspond à un cas totalement ordonné. De plus, de par la taille de grains très faible, les pics sont larges. Ainsi, pour le dépôt étudié, les rayons X ne permettent pas de déterminer l'ordre de la structure cristalline.

ANNEXE B

Analyses ESCA des dépôts élaborés en statique:

Application aux dépôts élaborés de 6 sccm à 8 sccm d'azote
en mode statique à partir de la cible TiBx

INTRODUCTION

Afin de compléter les résultats sur la microstructure des dépôts Ti-B-N élaborés en statique, des analyses ESCA ont été effectuées sur les dépôts élaborés à 6, 7 et 8 sccm d'azote par Science et Surface. Cette méthode d'analyse est choisie pour les informations sur la nature des liaisons chimiques qu'elles apportent.

ANALYSES EFFECTUEES

Pour chaque échantillon, une analyse en surface des échantillons est effectuée suivie d'une analyse après abrasion ionique d'argon d'une centaine de nanomètres (vitesse d'abrasion calibrée sur la silice, de l'ordre de 100 Å/min à $5 \cdot 10^{-8}$ Torr d'Ar).

Les acquisitions après abrasion pour les éléments O et C sont faites après un flash d'abrasion. En effet, le titane étant très réactif, il existe une recontamination de la surface. Le carbone de recontamination se trouve sous forme de carbure et l'oxygène sous forme d'oxyde de titane. Toutefois, le carbone et l'oxygène de recontamination ne disparaissent pas totalement, il en reste toujours quelques pourcents atomiques.

De l'argon est détecté après abrasion ionique. Il est dû majoritairement à l'implantation d'argon lors de l'abrasion. Il n'est alors pas possible de quantifier le % atomique d'Ar incorporé dans les dépôts lors de l'élaboration.

La surface analysée est de l'ordre de 200 x 1000 µm

RESULTATS

1 - Analyses élémentaires et quantitatives

Le tableau suivant donne les compositions atomiques en % pour l'analyse effectuée en surface et après abrasion :

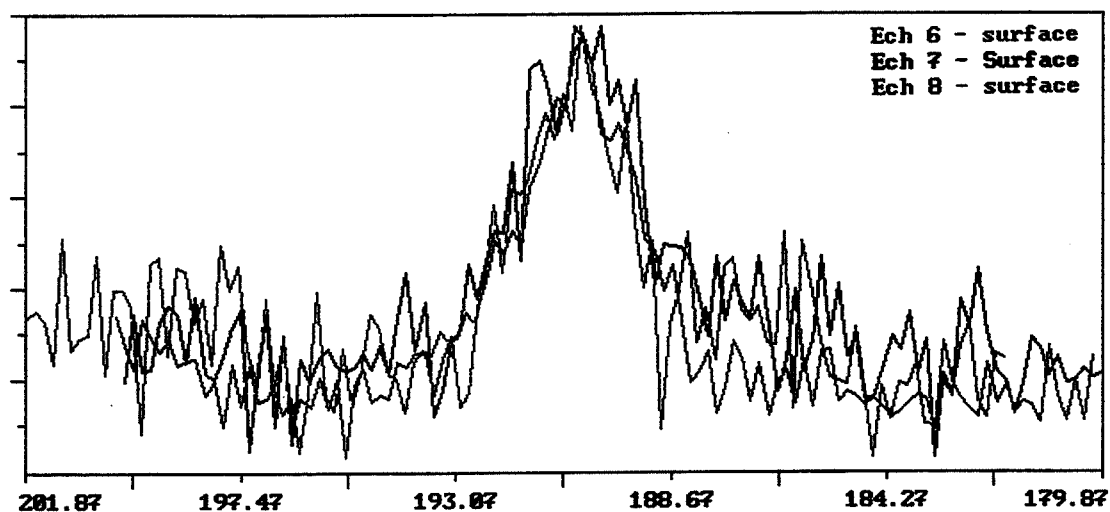


Figure 1 : Pic B 1s en surface pour les dépôts élaborés à 6, 7 et 8 sccm d'azote

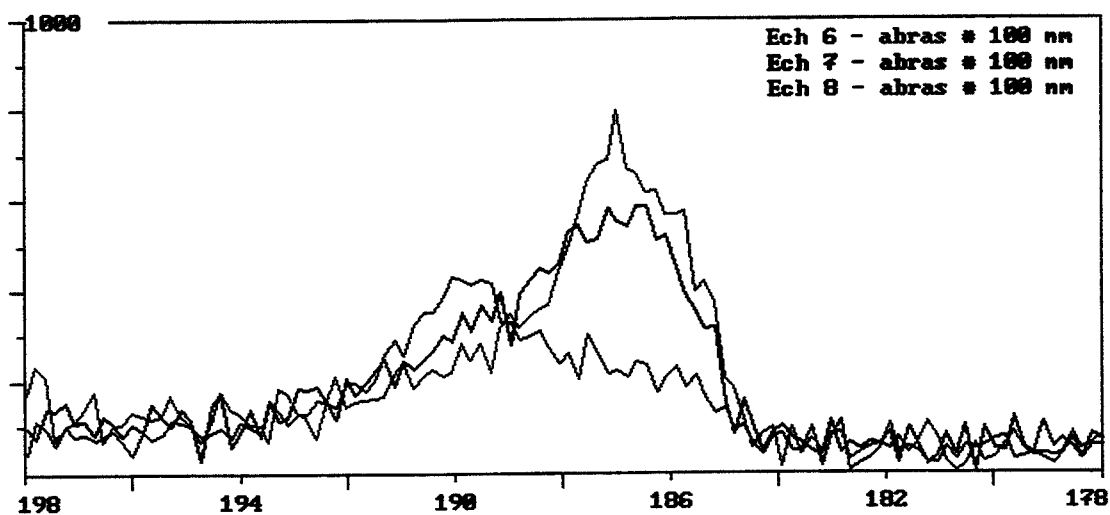


Figure 2 : Pic B 1s après abrasion pour les dépôts élaborés à 6, 7 et 8 sccm d'azote

Surface	C	O	N	Ti	B	autres
6	52.0	32.9	5.5	3.9	5.7	Ca, Pb, P, Si
7	54.2	30.1	7.6	3.6	4.5	Ca, Pb
8	54.5	28.3	7.0	4.1	6.1	Ca, Pb
Abrasion	C	O	N	Ti	B	
6	2.7	3.0	35.0	40.3	19.0	
7	2.6	2.3	40.4	38.8	15.9	
8	1.5	2.2	47.9	33.9	14.5	

2 - Analyses des formes chimiques

Les positions des pics Ti 2p 3/2, B 1s et N 1s en surface et après abrasion sont données dans les tableaux ci-dessous :

Surface	Ti 2p 3/2 (eV)	B 1s (eV)	N 1s (eV)
6	~ 454.7	190.5	396.4
* -0.13 eV	~ 458.1	197 ?	399.7
7	~ 455	190.5	396.4
* +0.05 eV	~ 458		399.9
8	~ 458.2	190.6	396.4
* -0.13 eV	~ 455.5		399.8
Abrasion	Ti 2p 3/2 (eV)	B 1s (eV)	N 1s (eV)
6	454.5	186.6	396.7
7	454.7	186.6 190.0	396.7
8	454.7	186.8 189.6	396.7

* recalage en énergie par rapport au C 1s à 284.8 eV

Aucune correction en énergie n'est faite pour les analyses après abrasion.

Les spectres ESCA avant et après abrasion des pics B 1s, N 1s et Ti 2p 3/2 pour les trois échantillons sont présentés de la figure 1 à la figure 6.

INTERPRETATIONS DES RESULTATS

Le détail des interprétations est donné pour l'échantillon élaboré à 6 sccm d'azote.

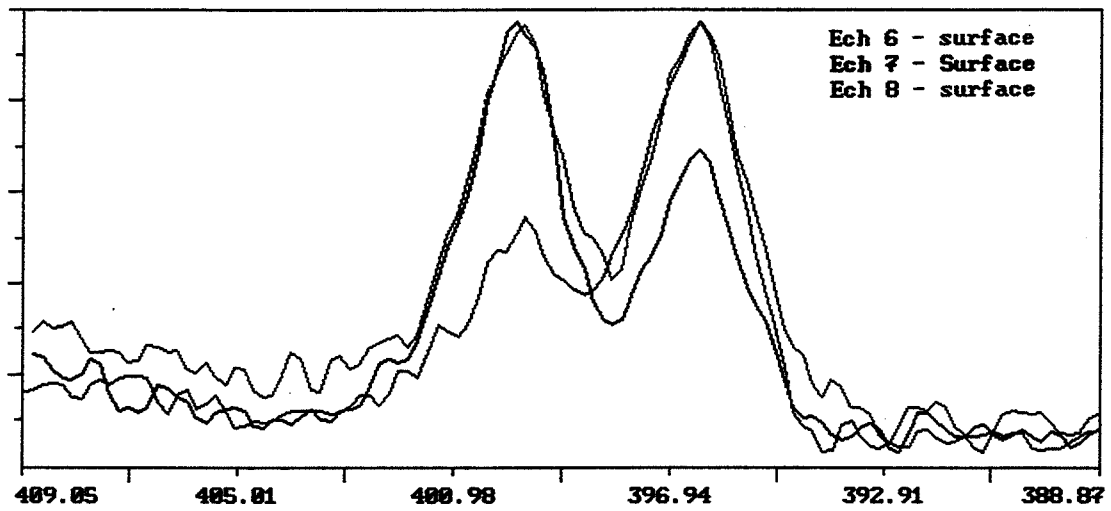


Figure 3 : Pic N 1s en surface pour les dépôts élaborés à 6, 7 et 8 sccm d'azote

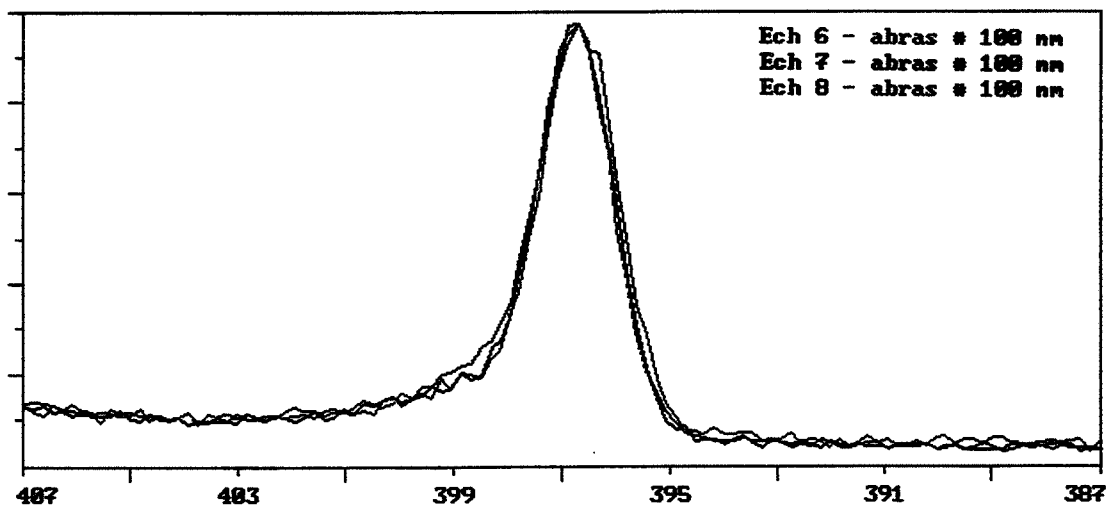


Figure 4 : Pic N 1s après abrasion pour les dépôts élaborés à 6, 7 et 8 sccm d'azote

Surface :

Carbone : majoritairement sous forme C-C et C-H ; liaisons C-O
 Oxygène : liaisons O-C et O-métal
 Azote : - ~ 50 % d'azote vers 396.5 eV sous forme de nitrures (Ti-N et B-N)
 - ~ 50 % d'azote vers 399.7 eV liaisons organiques N-C, N-H
 Titane : - oxyde vers 458 eV proche de TiO₂
 - TiN vers 455 eV
 Bore : liaison B-N vers 190.5 eV

Le plomb trouvé est sous forme oxydé.

Après abrasion :

Azote : pic majoritaire vers 396.7 eV correspondant à la liaison Ti-N
 Titane : - pic vers 454,5 eV pouvant être attribué soit à Ti-N soit à Ti-B
 - résidu d'une forme oxydé du titane
 Bore : - liaisons B-Ti vers 186.6 eV majoritaires
 - liaisons B-N vers 190 eV minoritaires

Energies des pics B 1s, N 1s et Ti 2p 3/2 pour quelques composés trouvées dans la littérature:

B 1s		N 1s		Ti 2p 3/2	
BN	190 eV	BN	398 eV	Ti	454 eV
TiB ₂	187.5 eV	TiN	396.9 eV	TiN	455-456 eV
B ₂ O ₃	192-193 eV			TiO	454.6-455.1 eV
B	187.3 et 189.4 eV			TiO ₂	458.5-459 eV
				TiB ₂	454.4 eV

Les dépôts élaborés à 7 et 8 sccm d'azote présentent les mêmes liaisons chimiques en surface et après abrasion. Seul le pourcentage de liaison B-Ti par rapport aux liaisons B-N va changer avec le débit d'azote. Il est possible de qualifier cette évolution en décomposant le pic B 1s à l'aide de 2 gaussiennes. Le pourcentage de liaison B-Ti par rapport à B-N, le sommet et la largeur à mi-hauteur des gaussiennes de décomposition sont répertoriés dans le tableau ci-dessous.

Abrasion	B-Ti	B-N
6	80 % (186.9 - 2.5 eV)	20 % (190 - 3.1 eV)
7	60 % (186.75 - 2.5 eV)	40 % (189.45 - 3.1 eV)
8	30 % (186.6 - 2.5 eV)	70 % (189.9 - 3.1 eV)

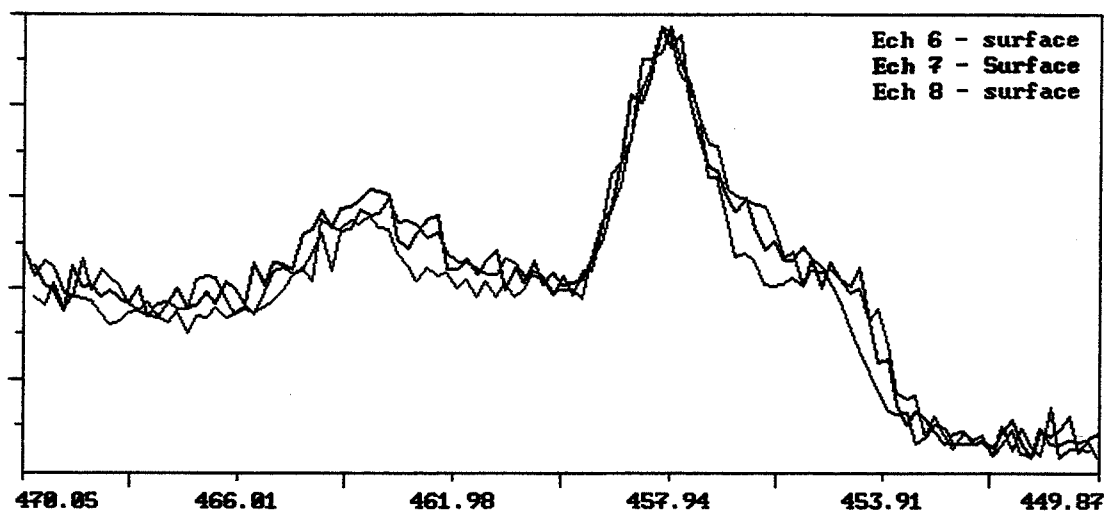


Figure 5 : Pic Ti 2p 3/2 en surface pour les dépôts élaborés à 6, 7 et 8 sccm d'azote

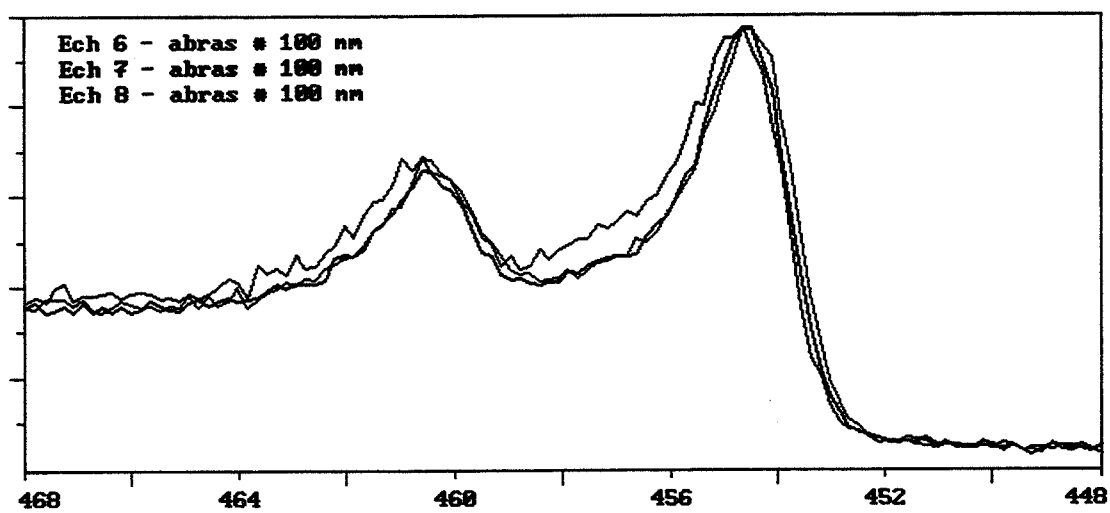


Figure 6 : Pic Ti 2p 3/2 après abrasion pour les dépôts élaborés à 6, 7 et 8 sccm d'azote

On montre bien à l'aide de ces résultats que lorsque le débit d'azote augmente, les liaisons de type B-Ti diminuent, ce qui confirme l'expulsion des atomes de bore de la maille TiN. Ils forment alors une seconde phase de liaison B-N. On peut toutefois s'étonner du pourcentage élevé des liaisons B-N pour le dépôt à 6 sccm.

Cependant, il faut souligner plusieurs remarques :

- Les compositions atomiques obtenues par ESCA après abrasion sous-estiment le pourcentage de Ti en raison de sa pulvérisation préférentielle et de la formation d'un oxyde. Le pourcentage de liaison B-Ti est donc lui aussi sous-estimé (d'où le pourcentage en B-N est surestimé).
- Le bore est un élément peu sensible en ESCA. L'erreur lors de la décomposition du pic de bore est élevée.
- Une asymétrie des pics est possible, surestimant ainsi la composante B-N.
- Si des liaisons B-N sont présentes dans la maille Ti-N, elles ne sont pas dissociables des liaisons B-N de la phase amorphe B-N.

CONCLUSIONS

Ces analyses ne répondent pas à toutes les questions concernant la structure des dépôts Ti-B-N. Cependant, en les couplant avec les résultats obtenus en diffraction des rayons X et en MET, il est possible de conclure :

- A 6 sccm d'azote, le bore est en substitution dans la maille TiN
- Lorsque le débit d'azote augmente apparaît une phase amorphe BN. La fraction volumique de cette phase augmente avec la teneur en azote.
- Le teneur en bore en substitution dans la maille TiN diminue quand le débit d'azote augmente.
- Aucun oxyde de bore n'a été révélé en surface des revêtements.
- Il existe des liaisons B-Ti pour le dépôt élaboré à 8 sccm d'azote.

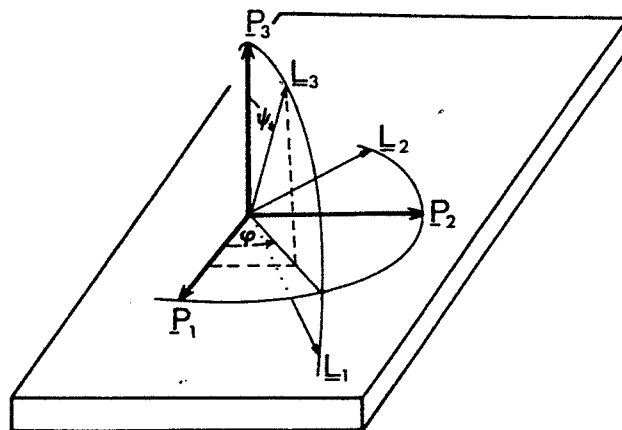


Figure 1 : Définition des angles ψ et ϕ . et orientation du repère du laboratoire par rapport au repère de l'échantillon.

ANNEXE C

Détermination du tenseur des contraintes par diffraction des rayons X :

Pour les revêtements élaborés en dynamique, il s'est révélé indispensable de déterminer le tenseur de contrainte dans son intégralité afin de vérifier la présence d'un gradient de contrainte ou encore pour déterminer le paramètre de maille libre de contraintes.

1-Principe de la mesure

La méthode de détermination des contraintes par diffraction des rayons X est toujours basée sur la mesure des distances interréticulaires à différentes inclinaisons φ et ψ de l'échantillon. Les repères **L** et **P** associés respectivement au repère du laboratoire et à celui de l'échantillon, ainsi que les angles φ et ψ , sont présentés en figure 1. La matrice permettant le passage du repère de l'échantillon à celui du laboratoire est définie par le tenseur ω_{ij} suivant :

$$\omega_{ij} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \psi & \sin \varphi \cos \psi & -\sin \psi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ \cos \varphi \sin \psi & \sin \varphi \sin \psi & \cos \psi \end{pmatrix}$$

La déformation selon la direction **L**₃, ε'_{33} , et l'évolution de la distance interréticulaire suivent l'égalité suivante :

$$\varepsilon'_{33} = \frac{d_{\varphi\psi} - d_0}{d_0} \text{ avec } d_0 \text{ la distance interréticulaire du matériau non contraint et peut être}$$

exprimée en fonction des composantes du tenseur de déformation dans le repère de l'échantillon à l'aide de la relation $\varepsilon'_{ij} = \omega_{ij}\varepsilon_{ij}$.

On obtient alors la relation suivante :

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{33} = & \varepsilon_{11} \cos^2 \varphi \sin^2 \psi + \varepsilon_{12} \sin 2\varphi \sin^2 \psi \\ & + \varepsilon_{13} \cos \varphi \sin 2\psi + \varepsilon_{22} \sin^2 \varphi \sin^2 \psi \\ & + \varepsilon_{23} \sin \varphi \sin 2\psi + \varepsilon_{33} \cos^2 \psi \end{aligned}$$

Si maintenant, on introduit deux paramètres a_1 et a_2 donnés par :

$$a_1 = \frac{1}{2}(\varepsilon'_{33}(\varphi\psi_+) + \varepsilon'_{33}(\varphi\psi_-)) \quad \text{et} \quad a_2 = \frac{1}{2}(\varepsilon'_{33}(\varphi\psi_+) - \varepsilon'_{33}(\varphi\psi_-))$$

$$= \frac{d\varphi\psi_+ + d\varphi\psi_-}{2d_0} - 1 \quad \quad \quad = \frac{d\varphi\psi_+ - d\varphi\psi_-}{2d_0}$$

ou encore exprimés en fonction de ε_{ij} :

$$a_1 = \varepsilon_{33} + (\varepsilon_{11} \cos^2 \varphi + \varepsilon_{12} \sin 2\varphi + \varepsilon_{22} \sin^2 \varphi - \varepsilon_{33}) \sin^2 \psi$$

$$a_2 = (\varepsilon_{13} \cos \varphi + \varepsilon_{23} \sin \varphi) \sin |2\psi|$$

leurs représentations graphiques en fonction de $\sin^2 \psi$ pour a_1 et $\sin |2\psi|$ pour a_2 permettent de déterminer le tenseur des déformations. Cependant, ce calcul nécessite toutefois la connaissance de d_0 . Sa détermination est obtenue par incrémentation de d à partir de sa valeur obtenue à $\psi=0$ et $\phi=0$, avec pour condition finale $\sigma_{33}=0$.

Pour une structure cubique, d_0 est directement relié au paramètre libre de contrainte a_0 par relation suivante : $a_0 = \frac{d_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

Le tenseur de contraintes est, quant à lui, totalement déterminé par l'équation de Lamé pour un solide isotrope :

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \lambda\varepsilon_{ij}\delta_{ij} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}$$

2- Conditions expérimentales utilisées

- rayonnement Co
- tube scellé (900 W)
- ψ varie de $-57,6^\circ$ à $57,6^\circ$ par pas de $7,2^\circ$
- ϕ varie de 0° à 360° par pas de 72° .

3- Résultats

Les résultats peuvent être scindés en deux groupes :

- les dépôts pour lesquels $\sigma_{ij}=0$ pour $i \neq j$ (exemple A)
- les dépôts pour lesquels $\sigma_{ij} \neq 0$ pour $i \neq j$ (exemple B)

Exemple A : dépôt élaboré à -50 V de bias Ibo

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} -1410 \pm 220 & -10 \pm 140 & -50 \pm 70 \\ -10 \pm 140 & -1040 \pm 220 & 16 \pm 70 \\ -50 \pm 70 & 16 \pm 70 & 0 \pm 70 \end{pmatrix}$$

Ces dépôts ne présentent pas de contrainte de cisaillement. Aucun gradient de contrainte n'est noté.

Exemple B : dépôt élaboré à -30 V de bias 3Ibo

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} -2330 \pm 220 & -260 \pm 140 & 0 \pm 70 \\ -260 \pm 140 & -2690 \pm 230 & 40 \pm 70 \\ 0 \pm 70 & 40 \pm 70 & 0 \pm 80 \end{pmatrix}$$

Ces dépôts présentent des contraintes de cisaillement non négligeables. Or, ils correspondent aux dépôts ayant la plus faible épaisseur de revêtement. L'analyse des contraintes à l'aide de la radiation Co est alors sensible au gradient de contrainte présent proche de l'interface couche-substrat.

Les mesures de contraintes des dépôts élaborés en dynamique, c'est à dire dont l'épaisseur de revêtement varie en fonction des paramètres de bias, nécessite l'utilisation d'une longueur d'onde plus élevée : nous avons choisi la radiation Cr.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. PASTOR, L'évolution des matériaux pour outils de coupe, *Bulletin du cercle d'Etude des métaux, ENSME*, vol.13, 1996.
- [2] D. LANDOLT, *Traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*, 1987.
- [3] R. M'SAOUBI, C. LE CALVEZ et J.L. LEBRUN, Rôle de la nature et du revêtement de l'outil de coupe sur la distribution de température dans l'outil lors de la génération du copeau en coupe orthogonale d'aciers, *Bulletin du cercle d'Etude des métaux, ENSME*, vol.13, 1996.
- [4] H. HOLLECK, Material selection for hard coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4 (6), 1986, p 2661-2669.
- [5] H. HOLLECK, Basic principles of specific applications of ceramic materials as protective layers, *Surface and Coatings Technology*, 43/44, 1990, p 245-258.
- [6] YI JUN LIU, HEE JOON KIM, YASUYUKI EGASHIRA, HISAMICHI KIMURA and HIROSHI KOMIYAMA, Using simultaneous deposition and rapid growth to produce nanostructured composite films of AlN/TiN by chemical vapor deposition, *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 1996 p 1335-1342.
- [7] H. NOVOTNY, F. BENESOVSKY, C. BRUKL und O. SCHOB, Die Dreistoffe : Titan-Bor-Kohlenstoff und Titan-Bor-Stickstoff, *Monatsch. Chem.*, 92, 1961, p 403-414.
- [8] J.L. PEYTAVY, A. LEBUGLE, G. MONTEL, H. PASTOR, Chemical vapor deposition of titanium boronitride, *High Temperatures - High Pressures*, 10, 1978, p 341-345.
- [9] H. KARNER, J. LAIMER, H.S. STÖRI, Plasma assisted chemical vapor deposition of wear- protective coatings onto cemented carbide tools, *Proceeding of the twelfth International Plansee Seminar, Reutte 1989*, 3, 1989, p 495-509.
- [10] M. TAMURA and H. KUBO, Ti-B-N coatings deposited by magnetron arc evaporation, *Surface and Coatings Technology*, 54/55, 1992, p 255-260.
- [11] Q.Q. YANG, L.H. ZHAO, L.S. WEN, A study composition and properties of EB-ion plating Ti-B-N coatings, *Surface and Coatings Technology*, 78, 1996, p 27-30.
- [12] C. MITTERER, M. RAUTER and P. RÖDHAMMER, Sputter deposition of ultrahard coatings within the system Ti-B-C-N, *Surface and Coatings Technology*, 41, 1990, p 351-363

- [13] W. HERR, B. MATTHES, E. BROSZEIT, and K.H. KLOOS, Fundamentals properties and wear resistance of r.f. sputtered TiB₂ and Ti(B,N), *Materials Science and Engineering*, A140, 1991, p 616-624.
- [14] E. BROSZEIT, B. MATTHES, W. HERR and K.H. KLOOS, Tribological properties of r.f. sputtered Ti-B-N coatings under various pin-on-disc wear test conditions, *Surface and Coatings Technology*, 58, 1993, p 29-35.
- [15] B. MATTHES, E. BROSZEIT and K.H. KLOOS, Tribological behaviour and corrosion performance of Ti-B-N hard coatings under plastic manufacturing conditions, *Surface and Coatings Technology*, 57, 1993, p 97-104.
- [16] E. SELBACH, K. SCHMIDT and W. WANG, Investigations on cubic Ti(B,N) films prepared by reactive diode r.f. sputtering from a TiB₂ target, *Thin Solid Films*, 188, 1990, p 267-274.
- [17] H. DENG, J. CHEN, R.B. INTURI, J.A. BARNARD, Structure, mechanical, and tribological properties of d.c. magnetron sputtered TiB₂ and TiB₂(N) thin films, *Surface and Coatings Technology*, 76-77, 1995, p 1609-1614.
- [18] T. FRIESEN, J. HAUPT, W. GISSLER, A. BARNA and P.B. BARNA, Ultra hard coatings from Ti-BN multilayers and by co-sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 48, 1991, p 169-174.
- [19] W. GISSLER, T. FRIESEN, J. HAUPT and D.G. RICKERBY, Ti-B-N and Hf-B-N coatings prepared from multilayers and by co-sputtering, *Surface Engineering*, 1, 1993, p 320-328.
- [20] T. FRIESEN, J. HAUPT, P.N. GIBSON and W. GISSLER, Hardness and Young's Modulus of cosputtered Ti-B-N and Hf-B-N films and correlations to their microstructure and composition, *Mechanical and Deformation Behavior of Material having Ultra-Fine Microstructure and composition*, M. Nastasib et al. (eds.), 1993, p 475-480.
- [21] T.P. MOLLART, M. BAKER, J. HAUPT, A. STEINER, P. HAMMER, W. GISSLER, Nanostructured titanium boron nitride coatings of very high hardness, *Surface and Coatings Technology*, 74-75, 1995, p 491-496.
- [22] P. HAMMER, A. STEINER, R. VILLA, M. BAKER, P.N. GIBSON, J. HAUPT, W. GISSLER, Titanium boron nitride coatings of very high hardness, *Surface and Coatings Technology*, 68-69, 1994, p 194-198.
- [23] W. GISSLER, T.P. MOLLART and R. GILMORE, Tribological coatings within the Ti-B-N system, *Protective Coatings and thin Films*, Y. Pauleau and P.B. Barna (eds.), 1997, p 357-366.
- [24] W. GISSLER, Structure and properties of Ti-B-N coatings, , *Surface and Coatings Technology*, 68-69, 1994, p 556-563.

- [25] V.G. GRYAZNOV, M.YU. GUTTKIN, A.E. ROMANOV, L.I. TRUSOV, On the yield stress of nanocrystals, *Journal of Material Science*, 28, 1993, p 4359-4365.
- [26] W. KURZ, J.P. MERCIER, G. ZAMBELLI, *Traité des matériaux, Presses Polytechniques Romandes*, vol. 1, 1987.
- [27] H. OETTEL, R. WIEDEMANN, S. PREISLER, Residual stresses in nitride hard coatings prepared by magnetron sputtering and arc evaporation, *Surface and Coatings Technology*, 74-75, 1995, p 273-278.
- [28] I. GRENIER, F. VERINAUD, E. WEISSMANTEL, A. BESSAUDOU and J. MACHET, Formation and characterisation of boron nitride films obtained by reactive ion plating, *Le vide-Les couches minces*, supplément au n° 261, 1992.
- [29] J.J. BESSOT, Dépôts par pulvérisation cathodique, *Techniques de l'Ingénieur*, M1657.
- [30] Handbook of Thin Film Process Technology, D.A. Glocker et S.I. Shah (eds.), 1995.
- [31] JAMES M.E. HARPER, Particle bombardment effects in thin film deposition, *Plasma-Surface Interactions and Proceeding of Materials*, O. Auciello et al (eds.), 1990, p 251-280.
- [32] X. WANG, P.J. MARTIN, T.J. KINDER, Characteristics of TiB₂ films prepared by on beam sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 78, 1996, p 37-41.
- [33] L. COMBADIÈRE, Thèse doctorale n° 39-1992, Université de Limoges Faculté des Sciences, Contribution à l'étude fondamentale de la pulvérisation cathodique magnétron réactive. Application à la réalisation de couches minces de nitrure de titane, 1992.
- [34] Films and Coatings Technology, *Surface Science and Technology*, Industry-University Short Course Programm, Juin 1981, Söderköping, Suède.
- [35] J.A. THORNTON, High rate thick film growth, *Annual Reviews of Materials Science*, 7, 1977, p 239-260.
- [36] D.S. RICKERBY, A.M. JONES and B.A. BELLAMY, X-Ray diffraction studies of physically vapour-deposited coatings, *Surface and Coatings Technology*, 37, 1989, p 111-137.
- [37] J.A. THORNTON, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11, 1974, p 666-670.
- [38] Deutsches Institut für Normierung, Charakterisierung dünner Schichten, *Beuth Verlag, DIN-Fachbericht 39*, 1993, p 182-184.
- [39] P.J. SPENCER and H. HOLLECK, Application of a thermodynamical data bank system to the calculation of metastable phase formation during PVD of carbide, Nitride and boride coatings, *High Temperature Science*, 27, 1990, p 295-309.

- [40] J.C. CHARBONNIER, H. HOCQUAUX et D. LOISON, Spectroscopie de décharge lumineuse, *Techniques de l'Ingénieur*, P 2715, 1993
- [41] A. BENGTSON, *Spectrochimica Acta*, vol.B, 4, 1985, p 631.
- [42] J. PONS-CORBEAU, J.P. CAZET, J.P. MOREAU, R. BERNERON and J.C. CHARBONNIER, Quantitative Surface Analysis by Glow Discharge Optical Spectrometry, *Surface and Interface Analysis*, vol.9, 1986, p 21-25.
- [43] J. PONS-CORBEAU, Study of emission and sputtering Yields in some alloys and oxide by glow discharge optical spectrometry : quantification of analysis, *Surface and Interface Analysis*, vol.7, 1985, p 169-176.
- [44] L. CASTEX, J.L. LEBRUN, G. MAEDER, J.M. SPRAUEL, Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, *Publications Scientifiques et Techniques de l'ENSAM Paris*, vol. 22, 1981.
- [45] A. GUINIER, Théorie et Technique de la radiocristallographie, *Dunod (eds)*, 1956.
- [46] H.P. KLUG, L.E. ALEXANDER, X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, *John Wiley & Sons (eds)*, 1974.
- [47] P. POUPON-CLAIRET, thèse doctorale n°148 TD, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Evolution microstructurales et endommagement de l'acier à roulements EZ100CD17 dans le domaine cryogénique, 1996.
- [48] R.Y. FILLIT, P. HOMERIN, J. SCHAFER, F. THEVENOT, Quantitative XRD analysis of zirconia-toughened alumina ceramics, *Journal of Materials Science*, vol. 22, 1987, p 3566-3570.
- [49] E. F. KAEUBLE, Handbook of X-Rays for diffraction, Emission, Absorption and Microscopy, *McGraw-Hill (eds)*, 1967.
- [50] J. TAYLOR, M. MACK and W. PARRISH, Evaluation of truncation methods for accurate centroid lattice parameter determination, *Acta Crystallography*, vol. 17, 1964, p 1229-1245.
- [51] D.W. DELF, The practical determination of lattice parameters using the centroid method, *British Journal of Applied Physics*, vol. 14, 1963, p 345-350.
- [52] W.B. PEARSON, A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, *Metal Physics and Physical Metallurgy*, G.V. Raynor (eds), 1964.
- [53] B. EIGENMANN, J.L. LEBRUN, Principles, applications and limits of X-ray residual stress analysis on thin coatings, *Bulletin du cercle d'Etude des métaux, ENSME*, vol.7, 1993.

- [54] R.Y. FILLIT, A.J. PERRY, Residual stress and X-ray elastic constants in highly textured physically vapor deposited coatings, *Surface and Coatings Technology*, 36, 1988, p 647-659.
- [55] E. GRANTSCHAROVA, Texture transition in thin metal films vacuum condensed on glass : a general consideration, *Thin Solid Films*, 224, 1993, p 28-32.
- [56] R.Y. FILLIT, A.J. PERRY, Residual stress and X-ray elastic constants in highly textured PVD coatings, *First International Conference on Plasma Surface Engineering DGM (eds)*, 1988
- [57] L. CHOLLET, A.J. PERRY, The stress in ion-plated HfN and TiN coatings, *Thin Solid Films*, , 123, 1985, p 223-234.
- [58] M. FRANCOIS, Thèse de Doctorat, 91 ENAM 0011, Détermination de contraintes résiduelles sur des fils d'acier eutectoïde de faible diamètre par diffraction des rayons X, 1991.
- [59] TH.H. DE KEIJER, J.L. LANGFORD, E.J. MITTEMEIJER and A.B.P. VOGELS, Use of Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening, *Journal of Applied Crystallography*, 15, 1982, p 308-314.
- [60] D. CHICOT, J. LESAGE, Absolute hardness of films and coatings, *Thin Solid Films*, 254, 1995, p 123-130.
- [61] M.F. DOERNER, W.X. NIX, A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, *Journal of Materials Research*, vol.1 N° 4, 1986, p. 601-609.
- [62] M. BARQUINS, La tribologie la science pour comprendre et maîtriser le frottement et l'usure, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 88, N° 764, 765, 1994.
- [63] J. VALLI, A review of adhesion test methods for thin hard coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4 (6), 1986, p 3007-3014.
- [64] D.S. RICKERBY, A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion, *Surface and Coatings Technology*, 36, 1988, p 541-557.
- [65] M.T. LAUGIER, Adhesion of TiC and TiN coatings prepared by chemical vapor deposition on WC-Co-based cemented carbides, *Journal of Material Science*, 21, 1986, p 2269-2272.
- [66] P.J. BURNETT and D.S. RICKERBY, The relationship between hardness and scratch adhesion, *Thin Solid Films*, 154, 1987, p 403-416.
- [67] J.G.P. BINNER and R. STEVENS, The measurement of toughness by indentation,
- [68] G.R. ANTIS, P. CHANTIKUL, B.R. LAWN and D.B. MARSHALL, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness, *Journal of American Ceramic Society*, 64, 1981, p 533-538.

- [69] A.G. EVANS and E.A. CHARLES, Fracture toughness determinations by indentation, *Journal of American Ceramic Society*, 59, 1976, p 371-372.
- [70] P. OSTOJIC and R. MCPHERSON, Indentation toughness testing of plasma sprayed coatings, *Materials Forum*, 10, 1987, p 247-255.
- [71] A.K. JOHNSON, Contacts mechanics, *Cambridge University Press*, chapitre 4, 1985.
- [72] R.A. CUTLER, Engineering properties of borides, *Engineered Materials Handbook Ceramics and Glasses*, ASM International, vol.4, 1991.
- [73] Handbook of Chemistry and Physics, 68th edition, 1987/1988.
- [74] A.J. PERRY, On the existence of point defects in physical vapour deposited films of TiN, ZrN and HfN, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A6 (3), 1988, p.2140-2148.
- [75] P.Y. JOUAN and G. LEMPERIERE, Influence of low energy ion bombardment on the properties of TiN films deposited by r.f. magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 237, 1994, p.200-207.
- [76] D.S. RICKERBY, Internal stress and adherence of titanium nitride coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4 (6), 1986, p. 2809-2814.
- [77] J.M. POITEVIN, G. LEMPERIERE and J. TARDY, Influence of substrate bias on the composition structure and electrical properties of reactively D.C.-sputtered TiN films, *Thin Solid Films*, 97, 1982, p. 69-77.
- [78] W.D. SPROUL, Very high rate reactive sputtering of TiN, ZrN and HfN, *Thin Solid Films*, 107, 1983, p. 141-147.
- [79] W.D. SPROUL, P.J. RUDNIK and K.A. GOGOL, The effect of target power on the nitrogen partial pressure level and hardness of reactively sputtered titanium nitride coatings, *Thin Solid Films*, 171, 1989, p. 171-181.
- [80] J.E. SUNDGREN, Structure and properties of TiN coatings, *Thin Solid Films*, 128, 1985, p.21-44.
- [81] I. PETROV, L. HUTMAN, U. HELMERSSON, J.E. SUNDGREN and J.E. GREENE, Microstructure modification of TiN by ion bombardment during reactive sputter deposition, *Thin Solid Films*, 169, 1989, p. 299-314.
- [82] P.A. REHBINDER and E.D. SHCHUNKIN, Surface phenomena in solids during deformation and fracture processes, *Progress in Surface Science*, vol. 3 part 2, Pergamon Oxford, 1972, p. 97-188.

- [83] R. ROTH, J. SCHUBERT, E. FROMM, Process control of magnetron sputtering of TiN coatings studied by in situ AES and plasma diagnostics, *Surface and Coatings Technology*, 74-75, 1995, p. 461-468.
- [84] A.E. PALTY, H. MARGOLIN and J.P. NIELSEN, Titanium-nitrogen and titanium-boron systems, *Transactions of the American Society of Metals*, 46, 1954, p. 312-328.
- [85] H. GLEITER, Nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science*, 33, (1989), p. 223-315.
- [86] J. BILL and F. ALDINGER, Progress in Materials Synthesis, *Zeitschrift für Metallkunde*, 11, 1996, p. 827-840.
- [87] J.M. SCHNEIDER, A. VOEVODIN, C. REBHOLZ, A. MATTHEWS, J.H.C. HOGG, D.B. LEWIS, M. IVES, X-Ray diffraction investigations of magnetron sputtered TiCN coatings, *Surface and Coatings Technology*, 74-75, 1995, p. 312-319.
- [88] M. STÜBER, V. SCHIER, H. HOLLECK, Properties of new metastable Ti-B-C-N hard coatings prepared by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 74-75, 1995, p. 833-837.
- [89] B. EIGENMANN, B. SCHOLTES und E. MACHERAUCH, Röntgenographische Eigenspannungsmessung an texturbefallenen PVD-Schichten aus Titancarbid, *HTM* 43, Carl Hanser Verlag, München, 1988, p. 208-211.
- [90] A. PERRY, A contribution to the study of poisson's ratios and elastic constant of TiN, ZrN and HfN, *Thin Solid Films*, 193-194, 1990, p. 463-471.
- [91] C. FRIEDRICH, G. BERG, E. BROSZEIT, K.-H. KLOOS, X-Ray diffractometry analysis of r.f. sputtered hard coatings based on nitrides of Ti, Cr, Hf, *Surface and Coatings Technology*, 74-75, 1995, p. 279-285.
- [92] A. ERDEMIR, C. BINDAL, Formation and self-lubricating mechanisms of boric acid on borided steel surfaces, *Surface and Coatings Technology*, 76-77, 1995, p. 443-449.
- [93] M.J. RAND and J.F. ROBERTS, Preparation and properties of thin film boron nitride, *J. Electrochem. Soc. : Solid State Science*, 1968, p. 423-429.
- [94] T. HIRSCH and P. MAYR, Residual stresses and residual stress distributions in TiCN- and TiN-coated steels, *Surface and Coatings Technology*, 36, 1988, p. 729-741.
- [95] S. VEPREK, S. REIPRICH, A concept for the design of novel superhard coatings, *Thin Solid Films*, 268, 1995, p. 64-71.
- [96] S. VEPREK, Electronic and mechanical properties of nanocrystalline composites when approaching molecular size, *Thin Solid Films*, 297, 1997, P. 145-153.

- [97] S. VEPREK, New superhard nanocrystalline-amorphous composite material, 5th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, 9-13 septembre 1996, à paraître dans *Surface Coatings and Technology*.
- [98] Brevet n° 9601229 déposé par HEF.

N° D'ORDRE : 171TD

Année : 1997

Nom : GUILLON Nathalie

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Titre de la thèse : Etude de composés Ti-B-N élaborés par dépôts sous vide. Relation entre microstructure, composition chimique et propriétés mécaniques.

Mots clés : Dépôts Ti-B-N, pulvérisation cathodique magnétron, copulvérisation, SDL, diffraction X, MET, nanocristaux, nanocomposite, TiN, BN, revêtements durs, dureté, adhérence, usure abrasive, frottement, texture, contraintes, microcontraintes.

Résumé :

Cette étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des dépôts Ti-B-N élaborés par pulvérisation cathodique magnétron dans le but d'une application industrielle telle que le revêtement d'outils de coupe.

Le diagramme de composition ternaire Ti-B-N est exploré par copulvérisation réactive d'une cible de Ti et de TiB_2 . Le domaine de composition chimique centré sur 55% at. de Ti, 15% at. B et 30% at. N présente les propriétés mécaniques optimales. Afin d'étudier plus précisément l'évolution de la microstructure et des propriétés mécaniques de ce domaine, des dépôts sont ensuite élaborés par pulvérisation cathodique magnétron réactive d'une cible TiB_x en modifiant le débit d'azote.

Le dépôt de composition chimique 55% at. Ti, 18.2 % at. B et 26.8 % at. N possède les meilleures caractéristiques mécaniques. Il correspond à une solution solide de B dans la maille TiN. L'influence du bombardement ionique est étudiée ce débit d'azote. Les propriétés tribologiques ne sont pas altérées par le bombardement ionique. Une relation densité du revêtement-puissance du bombardement ionique est mise en évidence.

En augmentant la teneur en azote dans les dépôts, le bore est éjecté de la maille TiN. Les revêtements présentent une phase TiN stoechiométrique et une phase BN observée par MET. Les dépôts montrent alors une détérioration des propriétés tribologiques en présence de la phase BN (fragilisation des dépôts ou réaction physico-chimique).

Tous les dépôts Ti-B-N de structure type TiN ont une dureté élevée (4500 Hv sous 50 g). L'hypothèse d'un nanocomposite de nanocristaux TiN dans une matrice amorphe TiB_2 permet de conclure à un mécanisme de durcissement structural.